

Universität Rostock  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
Institut für Chemie  
Abteilung Physikalische und Theoretische Chemie



# Wirt-Gast- und Gast-Gast-Wechselwirkungen in Methan-, Kohlenstoffdioxid- und Wasserstoff-Gashydraten

Dissertation zur Erlangung des Akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Rostock, 17. Juli 2019

**Vorgelegt von:**  
Wigbert Schilderich Karl Polet  
geb. am 29.06.1990 in Berlin



Dieses Werk ist lizenziert unter einer  
Creative Commons Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter gleichen  
Bedingungen 4.0 International Lizenz.

**Erstgutachter:**

Herr Prof. Dr. rer. nat. Ralf Ludwig, Universität Rostock

**Zweitgutachter:**

Herr Prof. Dr. rer. nat. Eckhard Spohr, Universität Duisburg-Essen

Jahr der Einreichung 3/2019

Jahr der Verteidigung 6/2019

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>5</b>
2.1. Einführung in die Quantenchemie . . . . .	5
2.1.1. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung . . . . .	5
2.1.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	6
2.1.3. Hartree-Fock-Näherung . . . . .	7
2.2. Die Dichtefunktionaltheorie . . . . .	9
2.2.1. Kurzer historischer Überblick der Entwicklung der DFT . .	9
2.2.2. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . . .	10
2.2.3. Kohn-Sham-Gleichung und die Wichtigkeit der Austausch- Korrelations-Funktionale . . . . .	11
2.2.4. Dispersionskorrekturen in der DFT . . . . .	13
2.3. Basisfunktionen . . . . .	15
2.3.1. Slater- und Gauß-Orbitale . . . . .	15
<b>3. Grundlagen der Gashydrate</b>	<b>17</b>
3.1. Einschlussverbindungen . . . . .	17
3.2. Gashydrate und Clathrathydrate . . . . .	18
3.2.1. Historischer Überblick . . . . .	18
3.2.2. Warum sind Clathrathydrate so interessant? . . . . .	20
3.2.3. Struktur der Clathrathydrate . . . . .	20
3.2.4. Bildung von Strukturtypen in Abhängigkeit des Gastes . .	23
3.2.5. Gastbesetzungszahlen von CH <sub>4</sub> -, CO <sub>2</sub> - und H <sub>2</sub> -Gashydraten	26
<b>4. Methodik dieser Arbeit</b>	<b>31</b>
4.1. Allgemeine Vorgehensweise . . . . .	31
4.1.1. Berechnung der Grundzustandsenergie . . . . .	31
4.1.2. Supermolekularer Ansatz zur Korrektur der Wechselwir- kungsenergien . . . . .	33
4.1.3. Der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) . . . . .	33
4.1.4. Strukturoptimierungsverfahren . . . . .	34

## Inhaltsverzeichnis

4.1.5.	Berechnung der Schwingungsfrequenzen . . . . .	36
4.1.6.	Berechnung der freien Enthalpie . . . . .	36
4.2.	Die Modellsysteme . . . . .	38
4.2.1.	Berechnung der intermolekularen Gast-Gast-Wechselwirkung	38
4.2.2.	Die Monoclathratstrukturen . . . . .	40
4.2.3.	Rotationspotenziale der Gastmoleküle in den Monoclathraten	43
4.2.4.	Vollkoordinierte Methan- und Kohlenstoffdioxidclathrate .	43
4.2.5.	Die (H <sub>2</sub> O) <sub>86</sub> -Clathratstrukturen . . . . .	44
4.2.6.	Testmodelle . . . . .	44
<b>5.</b>	<b>Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate</b>	<b>47</b>
5.1.	Die Monoclathratkäfige des Methan und Kohlenstoffdioxid . . . .	47
5.1.1.	Berechnung der Käfig-Gast-Wechselwirkung . . . . .	47
5.1.2.	Struktur der Monokäfige . . . . .	49
5.1.3.	Berechnung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ . . . . .	51
5.1.4.	Rotationspotenziale des Methans und Kohlenstoffdioxids .	54
5.2.	Das (H <sub>2</sub> O) <sub>86</sub> -Clathrat . . . . .	62
5.2.1.	Die Käfig-Gast-Wechselwirkung im (H <sub>2</sub> O) <sub>86</sub> -Clathrat . . .	62
5.3.	Gast-Gast-Wechselwirkung . . . . .	67
5.3.1.	Gast-Gast-Wechselwirkungen im (H <sub>2</sub> O) <sub>86</sub> -Clathrat . . . .	67
5.3.2.	Gestörte Gast-Gast-Potenziale . . . . .	68
5.3.3.	Gast-Gast-Wechselwirkung für die komplette Koordinati- onssphäre . . . . .	69
5.4.	Raman/IR-Berechnungen für Methan- und Kohlenstoffdioxid-Clathrate	70
5.4.1.	IR/Raman-Frequenzen in den Monoclathraten . . . . .	70
5.4.2.	IR/Raman-Frequenzen in dem (H <sub>2</sub> O) <sub>86</sub> -Clathrat . . . . .	72
<b>6.</b>	<b>Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate</b>	<b>75</b>
6.1.	Potenzialberechnungen einfacher Modelle . . . . .	75
6.1.1.	Das H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -Potenzial . . . . .	75
6.1.2.	Das H <sub>2</sub> -Wassergrenzschichtpotenzial . . . . .	76
6.1.3.	Gast-Gast-Potenzial gestört durch Wassergrenzschichten .	79
6.2.	Monoclathratkäfige . . . . .	81
6.2.1.	Berechnung der Gast-Käfig-Wechselwirkung . . . . .	81
6.2.2.	Gast-Gast-Wechselwirkung in den Monoclathraten . . . .	89
6.2.3.	Berechnung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ . . . . .	90
6.2.4.	Evaluierung der Monokäfigmodelle . . . . .	95
6.2.5.	Orientierung der Wasserstoffmoleküle zur Käfigwand . . .	100
6.3.	Theoretische Untersuchungen der Raman aktiven H <sub>2</sub> -Streckschwingung	107
6.3.1.	Besetzungszahlabhängigkeit der H <sub>2</sub> -Streckschwingung . . .	107
6.3.2.	Energie-Frequenzabhängigkeit der H <sub>2</sub> -Streckschwingung . .	111
6.3.3.	Schwingungsfrequenzen in Abhängigkeit besetzter Struk- turmotive des Käfigs . . . . .	113



<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
7.1. Methan- und Kohlenstoffdioxidclathrate . . . . .	123
7.2. Wasserstoffclathrate . . . . .	125
<b>Literatur</b>	<b>129</b>
<b>A. Verschiedene Wasserstoffmolekül-Potenziale</b>	<b>141</b>
A.1. H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -Potenziale . . . . .	142
A.2. H <sub>2</sub> -Grenzschicht-Potenziale . . . . .	144
A.3. H <sub>2</sub> -Grenzschicht-H <sub>2</sub> -Potenziale . . . . .	146
<b>B. Wasserstoffmolekülclathrat-Ramanspektren</b>	<b>149</b>
B.1. Ramanspektren von Wasserstoffmolekülen in Monoclatrathaten . . .	149
B.2. Ramanspektren von Wasserstoffmolekülen in Zweifachclathrathaten .	159
B.3. H <sub>2</sub> -Streckschwingung als Funktion der Wechselwirkungsstärke sei- ner chemischen Umgebung . . . . .	171
B.4. Streckschwingungen in den Strukturtypen SI und SII . . . . .	177
<b>C. H<sub>2</sub>-Tabellenübersicht</b>	<b>181</b>
C.1. Monoclatrate . . . . .	181
<b>D. Methan- und Kohlenstoffdioxid-Monoclatrate</b>	<b>191</b>
D.1. Käfig- und Gasteigenschaften von Methan und Kohlenstoffdioxid .	191
D.2. Freie Reaktionsenthalpien von Methan- und Kohlenstoffdioxidmo- nokäfigen . . . . .	194
<b>E. CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> Rotationspotenziale</b>	<b>199</b>
E.1. Rotationspotenziale von Methan berechnet ohne Dispersionskor- rektur . . . . .	200
E.2. Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid berechnet ohne Disper- sionskorrektur . . . . .	202
E.3. Rotationspotenziale von Methan berechnet mit Dispersionskorrektur	204
E.4. Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid berechnet mit Disper- sionskorrektur . . . . .	206
E.5. Rotationsbarrieren von Methan berechnet ohne Dispersionskorrektur	208
E.6. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid berechnet ohne Disper- sionskorrektur . . . . .	210
E.7. Rotationsbarrieren von Methan berechnet mit Dispersionskorrektur	212
E.8. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid berechnet mit Dispersi- onskorrektur . . . . .	214
E.9. Betrag des Dipolmoments während der Rotation . . . . .	216
E.10. Rotationspotenzial in Abhängigkeit des Dipolmoments des Käfigs	217

<b>F. Potenziale von Methan und Kohlenstoffdioxid</b>	<b>219</b>
F.1. CH <sub>4</sub> -Grenzschicht-CH <sub>4</sub> -Potenziale . . . . .	221
F.2. CO <sub>2</sub> -Grenzschicht-CO <sub>2</sub> -Potenziale . . . . .	222
<b>G. (H<sub>2</sub>O)<sub>86</sub>-Clathrat</b>	<b>225</b>
G.1. Gast-Gast-Wechselwirkung für verschieden Permutationen . . . .	226
<b>H. IR/Ramanspektren von Methan und Kohlenstoffdioxid</b>	<b>229</b>
H.1. IR/Ramanspektren der Monokäfige . . . . .	230
H.2. IR/Ramanspektren im (H <sub>2</sub> O) <sub>86</sub> -Clathrat . . . . .	232
<b>I. Inputstrukturen</b>	<b>233</b>
I.1. Inputstrukturen für die Bestimmung Gast-Gast Potenziale . . . .	233
I.2. Inputstrukturen für CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub> in den 5 <sup>12</sup> -, 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> -, 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> - und 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Käfigen . . . . .	234
I.3. Inputstrukturen für die Wasserstoffmolekülberechnungen . . . . .	236
I.4. Adsorptionen von Wasserstoff an verschiedene Grenzflächen . . . .	237
I.5. Inputstrukturen der (H <sub>2</sub> O) <sub>86</sub> -Modellsysteme . . . . .	239
I.6. Inputstrukturen der gesamten Koordinationsphären . . . . .	240
I.7. Inputstrukturen der zusätzlich getesteten Modelle . . . . .	241
<b>J. Ablaufschema der Rechnungen</b>	<b>243</b>

# Abbildungsverzeichnis

3.1. Elementarzellen der Clathrate . . . . .	23
3.2. Verhältnisse der Käfig- zur Kavitätsradien . . . . .	25
3.3. Experimentelle Ramanspektren für Methan und Kohlenstoffdioxid . . . . .	27
3.4. Experimentelle Temperaturabhängigkeit der H <sub>2</sub> Besetzung von Clathraten . . . . .	29
3.5. Ramanspektrum von Wasserstoffmolekülen in der Mischung mit CO <sub>2</sub> und CH <sub>4</sub> . . . . .	29
4.1. Verwendetes Abstandspotenzialmodell zur Berechnung der Gast-Gast-Wechselwirkung . . . . .	39
4.2. Inputstrukturen der Monokäfigstrukturen für den 5 <sup>12</sup> - und 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> -Käfig . . . . .	42
4.3. Inputstrukturen für die (H <sub>2</sub> O) <sub>86</sub> -Modellstrukturen . . . . .	45
5.1. Käfig-Gast-Wechselwirkung für die untersuchten Gäste . . . . .	48
5.2. Käfigradien und Käfigschwerpunkt-Gastabstände für Methan und Kohlenstoffdioxid . . . . .	50
5.3. Vergleich der freien Reaktionsenthalpien zwischen allen Käfigen . . . . .	53
5.4. Rotationsbarrieren von Methan im 5 <sup>12</sup> - und 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur . . . . .	56
5.5. Rotationsbarrieren von Methan im 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> - und 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur. . . . .	57
5.6. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im 5 <sup>12</sup> - und 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur. . . . .	60
5.7. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> - und 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur. . . . .	61
5.8. Käfig-Gast-Wechselwirkung für Besetzungspermutation von CH <sub>4</sub> . . . . .	64
5.9. Käfig-Gast-Wechselwirkung für Besetzungspermutation von CO <sub>2</sub> . . . . .	65
5.10. IR/Ramanfrequenzen für Methan und Kohlenstoffdioxid in den Monoclathraten . . . . .	71
5.11. IR/Raman-Spektren für Methan und Kohlenstoffdioxid im (H <sub>2</sub> O) <sub>86</sub> -Clathrat . . . . .	73
6.1. H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -Potenzial für die parallel und T-Konfiguration . . . . .	77
6.2. H <sub>2</sub> -Grenzschicht-Potenzial für die pentagonale und hexagonale Grenzschicht mit einem Wasserstoffmolekül . . . . .	78

## Abbildungsverzeichnis

6.3. Gast-Gast-Potenzial gestört durch eine pentagonale und hexagonale Grenzschicht. . . . .	80
6.4. Käfig-Wasserstoffmolekül-Wechselwirkung für den $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig für unterschiedliche Gastbesetzungen . . . . .	83
6.5. Käfig-Wasserstoffmolekül-Wechselwirkung für den $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig für unterschiedliche Gastbesetzungen . . . . .	84
6.6. Vergleich der Käfig-Gast-Wechselwirkung in den vier Käfigen . . .	87
6.7. Die normierten Wechselwirkungsenergien je Gastmoleküle als Funktion der Besetzungszahl . . . . .	88
6.8. Gast-Gast-Wechselwirkungen für verschiedene Besetzungszahlen in den vier Käfigen . . . . .	90
6.9. Die $\Delta_R G = 0$ -Funktionen für verschiedene Besetzungen im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig . . . . .	92
6.10. Die $\Delta_R G = 0$ -Funktionen für verschiedene Besetzungen im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig . . . . .	93
6.11. Vergleich der Kavitätsradien und Punktvolumen für die unterschiedlichen Käfige und deren Wasserstoffmolekülbesetzung . . . .	96
6.12. Vergleich der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände für die unterschiedlichen Käfige und deren Wasserstoffmolekülbesetzung . . . . .	97
6.13. Strukturelemente an denen die Wasserstoffmoleküle an den Käfigwänden adsorbieren. . . . .	101
6.14. Vergleich der Käfigschwerpunkt-Gast- und der Gast-Gast-Abstände in Abhängigkeit der Wasserstoffmolekülbeladung . . . . .	103
6.15. Wechselwirkungsenergie für jedes Wasserstoffmolekül in seiner chemischen Umgebung als Funktion der Frequenz . . . . .	114
6.16. Streckschwingungen als Funktion der Wechselwirkung und der Adsorption der Gäste an bestimmte Struktur motive . . . . .	117
6.17. Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffmolekülstreckschwingungen in den experimentellen Ramanspektren, gemessen von Grim .	118
6.18. Spektrum des Strukturtyp SII Clathrats mit $H_2$ als Gast und deren Entfaltung, interpretiert durch Strobel . . . . .	120
6.19. Ramanspektren für die Mischung aus Methan oder Kohlenstoffdioxid und Wasserstoffgas, gemessen von Grim . . . . .	120
6.20. Konzentrationsabhängige Ramanspektren für die Mischung aus Methan und Wasserstoffgas, gemessen von Grim . . . . .	121
6.21. Druckabhängigkeit der Raman-Frequenzen der Wasserstoffmoleküle in Mischungen mit Methan . . . . .	121
A.1. Paarpotenziale von Wasserstoff für die parallele und kreuzförmige Konformation . . . . .	142
A.2. Paarpotenziale von Wasserstoff für die T-förmige und längs Konformation . . . . .	143

A.3. Wechselwirkung zwischen Wasserstoffmolekülen und der Wassergrenzschichten, gerechnet ohne Dispersionskorrektur. . . . .	144
A.4. H <sub>2</sub> -Grenzschicht-Potenzial für die pentagonale und hexagonale Grenzschicht mit einem Wasserstoffmolekül . . . . .	145
A.5. Gast-Gast-Potenzial gestört durch eine pentagonale und hexagonale Grenzschicht. . . . .	146
A.6. Gast-Gast-Potenzial gestört durch eine pentagonale und hexagonale Grenzschicht. . . . .	147
B.1. Ramanfrequenzverteilung der gesamtoptimierten Struktur des 5 <sup>12</sup> -Käfigs . . . . .	150
B.2. Ramanfrequenzverteilung der gesamtoptimierten Struktur des 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> -Käfigs . . . . .	151
B.3. Ramanfrequenzverteilung der gesamtoptimierten Struktur des 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> -Käfigs . . . . .	152
B.4. Ramanfrequenzverteilung der gesamtoptimierten Struktur des 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Käfigs . . . . .	153
B.5. Ramanfrequenzverteilung für die Strukturen bei denen nur die Gäste optimiert wurden für den 5 <sup>12</sup> -Käfig . . . . .	154
B.6. Ramanfrequenzverteilung für die Strukturen bei denen nur die Gäste optimiert wurden für den 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> -Käfig . . . . .	155
B.7. Ramanfrequenzverteilung für die Strukturen bei denen nur die Gäste optimiert wurden für den 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> -Käfig . . . . .	156
B.8. Ramanfrequenzverteilung für die Strukturen bei denen nur die Gäste optimiert wurden für den 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Käfig . . . . .	157
B.9. Ramanfrequenzen der 5 <sup>12</sup> -5 <sup>12</sup> -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei alle Atome optimiert wurden .	160
B.10. Ramanfrequenzen der 5 <sup>12</sup> -5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei alle Atome optimiert wurden .	161
B.11. Ramanfrequenzen der 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> -5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei alle Atome optimiert wurden .	162
B.12. Ramanfrequenzen der 5 <sup>12</sup> -5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei alle Atome optimiert wurden .	163
B.13. Ramanfrequenzen der 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei alle Atome optimiert wurden .	164
B.14. Ramanfrequenzen der 5 <sup>12</sup> -5 <sup>12</sup> -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei nur der Gast optimiert wurde .	165
B.15. Ramanfrequenzen der 5 <sup>12</sup> -5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei nur der Gast optimiert wurde .	166
B.16. Ramanfrequenzen der 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> -5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei nur der Gast optimiert wurde .	167
B.17. Ramanfrequenzen der 5 <sup>12</sup> -5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei nur der Gast optimiert wurde .	168

## Abbildungsverzeichnis

B.18. Ramanfrequenzen der $5^{12}6^4$ - $5^{12}6^4$ -Doppelkäfige für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen, wobei nur der Gast optimiert wurde .	169
B.19. Wechselwirkung der Wasserstoffmoleküle mit ihrer chemischen Umgebung als Funktion ihrer Schwingungsfrequenz im $5^{12}$ -Käfig . . .	172
B.20. Wechselwirkung der Wasserstoffmoleküle mit ihrer chemischen Umgebung als Funktion ihrer Schwingungsfrequenz im $4^35^66^3$ -Käfig .	173
B.21. Wechselwirkung der Wasserstoffmoleküle mit ihrer chemischen Umgebung als Funktion ihrer Schwingungsfrequenz im $5^{12}6^2$ -Käfig . .	174
B.22. Wechselwirkung der Wasserstoffmoleküle mit ihrer chemischen Umgebung als Funktion ihrer Schwingungsfrequenz im $5^{12}6^4$ -Käfig . .	175
B.23. Frequenz und Strukturbeziehung im Strukturtyp SI für verschiedene Optimierungsverfahren . . . . .	178
B.24. Frequenz und Strukturbeziehung im Strukturtyp SII für verschiedene Optimierungsverfahren . . . . .	179
D.1. Käfigradienten und Käfigschwerpunkt-Gastabstände für Methan und Kohlenstoffdioxid . . . . .	192
D.2. Sauerstoffabstände und Käfigvolumen von Methan und Kohlenstoffdioxid . . . . .	193
D.3. Reaktionsenthalpien berechnet für Methan und Kohlenstoffdioxid im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig . . . . .	194
D.4. Reaktionsenthalpien berechnet für Methan und Kohlenstoffdioxid im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig . . . . .	195
D.5. Vergleich der freien Reaktionsenthalpien zwischen allen Käfigen .	196
D.6. Vergleich der freien Reaktionsenthalpien zwischen den Strukturtypen SI und SII . . . . .	197
E.1. Rotationspotenziale von Methan im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig berechnet ohne Dispersionskorrektur . . . . .	200
E.2. Rotationspotenziale von Methan im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig berechnet ohne Dispersionskorrektur. . . . .	201
E.3. Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig berechnet ohne Dispersionskorrektur. . . . .	202
E.4. Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig berechnet ohne Dispersionskorrektur. . . . .	203
E.5. Rotationspotenziale von Methan im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur . . . . .	204
E.6. Rotationspotenziale von Methan im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur. . . . .	205
E.7. Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur. . . . .	206
E.8. Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur. . . . .	207

E.9. Rotationsbarrieren von Methan im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig berechnet ohne Dispersionskorrektur . . . . .	208
E.10. Rotationsbarrieren von Methan im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig berechnet ohne Dispersionskorrektur. . . . .	209
E.11. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig berechnet ohne Dispersionskorrektur. . . . .	210
E.12. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig berechnet ohne Dispersionskorrektur. . . . .	211
E.13. Rotationsbarrieren von Methan im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur . . . . .	212
E.14. Rotationsbarrieren von Methan im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur. . . . .	213
E.15. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur. . . . .	214
E.16. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig berechnet mit Dispersionskorrektur. . . . .	215
E.17. Veränderung des Betrags vom Dipolmoment des Supermoleküls während der Rotation, mit und ohne Dispersionskorrektur . . . .	216
E.18. Veränderung des Betrags vom Dipolmoment des Supermoleküls während der Rotation, mit und ohne Dispersionskorrektur . . . .	217
F.1. Gast-Gast-Wechselwirkungspotenzial für $\text{CH}_4$ gestört durch eine penta- bzw. hexagonale Grenzsicht . . . . .	221
F.2. Gast-Gast-Wechselwirkungspotenzial für $\text{CO}_2$ (kreuz) gestört durch eine penta- bzw. hexagonale Grenzsicht . . . . .	222
F.3. Gast-Gast-Wechselwirkungspotenzial für $\text{CO}_2$ (parallel) gestört durch eine penta- bzw. hexagonale Grenzsicht . . . . .	223
G.1. Gast-Gast-Wechselwirkung für Besetzungspermutationen von $\text{CO}_2$	226
G.2. Gast-Gast-Wechselwirkung für Besetzungspermutationen von $\text{CH}_4$	227
H.1. IR/Ramanfrequenzen für Methan und Kohlenstoffdioxid in den Monocathraten . . . . .	230
H.2. IR/Ramanfrequenzen für Methan und Kohlenstoffdioxid in den Monocathraten . . . . .	231
H.3. IR/Raman Spektren für Methan und Kohlenstoffdioxid im $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat . . . . .	232
I.1. Verwendetes Abstandspotenzialmodell zur Berechnung der Gast-Gast-Wechselwirkung . . . . .	233
I.2. Inputstrukturen der Monokäfigstrukturen für den $5^{12}$ - und $4^35^66^3$ -Käfig . . . . .	234
I.3. Inputstrukturen der Monokäfigstrukturen für den $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfig . . . . .	235

## Abbildungsverzeichnis

I.4.	Exemplarische Inputstrukturen für zwei Wasserstoffpolyeder in dem $5^{12}6^4$ -Käfig . . . . .	236
I.5.	Strukturelemente an denen die Wasserstoffmoleküle an den Käfigwänden adsorbieren. . . . .	237
I.6.	Strukturelemente an denen die Wasserstoffmoleküle an den Käfigwänden adsorbieren. . . . .	238
I.7.	Inputstrukturen für die $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Modellstrukturen . . . . .	239
I.8.	Inputstrukturen Gast-Gast(Koordination)-Wechselwirkung . . . .	240
I.9.	Inputstrukturen für vollkoordinierte $5^{12}$ -Käfige als Testmodelle . .	241
I.10.	Inputstrukturen für Schlauchmodelle des $5^{12}6^2$ -Käfigs zur Bestimmung von Gast-Gast-Wechselwirkungen . . . . .	242
J.1.	Fließschema zur Berechnung des gestörten Gast-Gast-Potenzials .	243
J.2.	Ablaufschema zur Berechnung der Gast-Gast-Potenziale . . . . .	244
J.3.	Ablaufschema der Rechnungen für die Monocathrate . . . . .	245



# Tabellenverzeichnis

3.1. Übersicht über die Klassen von Einschlussverbindungen . . . . .	18
3.2. Übersicht über die verschiedenen Kavitäten der Strukturtypen SI, SII und SH . . . . .	22
C.1. Übersicht aller berechneten H <sub>2</sub> -Eigenschaften im 5 <sup>12</sup> -Käfig, wobei alle Atome optimiert wurden . . . . .	182
C.2. Übersicht aller berechneten H <sub>2</sub> -Eigenschaften im 5 <sup>12</sup> -Käfig, wobei nur die H <sub>2</sub> -Moleküle optimiert wurden . . . . .	183
C.3. Übersicht aller berechneten H <sub>2</sub> -Eigenschaften im 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> -Käfig, wobei alle Atome optimiert wurden . . . . .	184
C.4. Übersicht aller berechneten H <sub>2</sub> -Eigenschaften im 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> -Käfig, wobei nur die H <sub>2</sub> -Moleküle optimiert wurden . . . . .	185
C.5. Übersicht aller berechneten H <sub>2</sub> -Eigenschaften im 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> -Käfig, wobei alle Atome optimiert wurden . . . . .	186
C.6. Übersicht aller berechneten H <sub>2</sub> -Eigenschaften im 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> -Käfig, wobei nur die H <sub>2</sub> -Moleküle optimiert wurden . . . . .	187
C.7. Übersicht aller berechneten H <sub>2</sub> -Eigenschaften im 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Käfig, wobei alle Atome optimiert wurden . . . . .	188
C.8. Übersicht aller berechneten H <sub>2</sub> -Eigenschaften im 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> -Käfig, wobei nur die H <sub>2</sub> -Moleküle optimiert wurden . . . . .	189



# 1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Clathrathydrate sind nunmehr 200 Jahre vergangen [1]. Über die Jahrzehnte konnte eine Verdopplung der Publikationen je Dekade beobachtet werden. Die Clathrathydrate entwickelten sich zu einer interdisziplinären Forschungsangelegenheit, sodass sich fast jede Wissenschaft mit diesen Strukturverbänden beschäftigt.

Diese vielseitigen Strukturen kommen in der Natur als Methanspeicher natürlich in Permafrostböden und an Tiefseerändern vor. Damit verbunden sind eine Vielzahl ökonomischer Interessen, die wichtigste ist die Förderung von Methan als kohlenstoffbasierte Energiequelle [2, 3]. Diese Interessen führen wiederum zu ökologischen Problemen, wie die Zerstörung natürlicher Lebensräume [4] und mögliche Destabilisierungen von Tiefseehängen durch Förderungen von Methan [5–7]. In technischen Anwendungen werden sie als Gasspeichersysteme diskutiert [8]. Weiterhin wird diskutiert, wie die Bildung von Gashydraten in Pipelines unterdrückt werden kann [9, 10] und wie Clathrate für Meerwasserentsalzung genutzt werden können [11–13].

Die Gashydrate sind neben ökologischen und ökonomischen Fragestellungen auch als Strukturklasse interessant. So zeigt die reine Ih-Eisphase eine viermal höhere thermische Leitfähigkeiten als Methangashydrate [14–16]. Zudem haben die Wassermoleküle in Clathrathydraten eine schnellere Reorientierungszeit und eine langsamere translatorische Diffusion als die Wassermoleküle in der Ih-Eisphase [17, 18]. Für Speicher- und Austauschprozesse ist die Frage nach den Gastbesetzungszahlen in den Clathraten von besonderer Bedeutung. Standardtools zur Bestimmung von Besetzungszahlen und Wechselwirkungen zwischen dem Käfiggitter und den Gastmolekülen sind u.a. Messverfahren zur Bestimmung der Enthalpie [19, 20], Röntgenstrukturanalysen, Neutronenstreuexperimente [21, 22], Raman/IR-Schwingungsspektroskopie [23, 24] und verschiedene NMR-Verfahren [25, 26] (vgl. Abschnitt 3).

Diese Experimente geben Rückschlüsse auf konkrete Fragestellungen (Ensembleeigenschaften), scheitern dennoch meist in der Erklärung mikroskopischer Zusammenhänge in den Gashydratstrukturen. Neue Erklärungsansätze bilden Methoden aus dem theoretischen Bereich, wie molekulardynamische Simulationen (MD), ab-initio-Verfahren, wie Post-/Hartree-Fock-Methoden und semi-/empirische-DFT-Methoden [27, 28]. Jeder dieser Ansätze ist für die Beschreibung bestimmter Teilbereiche besonders hilfreich. MD-Simulationen sind z.B. geeignet zur Beschreibung von Ensembleeigenschaften, wie thermodynamische Phänomene und kinetische Eigenschaften in den verwendeten Modellsystemen. Die ab-

## 1. Einleitung

initio- und DFT-Verfahren eignen sich zur Beschreibung statischer Eigenschaften oder NMR, wie Wechselwirkungspotenziale, Multipolmomente, Schwingungsfrequenzen, chemische Verschiebungen. [28].

Mit der Bewahrheitung des Moorschen Prinzips, dass sich die Transistordichte für integrierte Schaltungen alle paar Jahre verdoppelt [29, 30], konnten mit steigender Rechnerleistung immer komplexere quantenchemische Probleme gelöst werden. Damit gerieten die DFT-Rechnungen ab Mitte der 2000er Jahre in Zugzwang gegenüber den ab-initio-Methoden. Die ab-initio-Verfahren berechnen akkuratere Ergebnisse, aber benötigen mehr Rechenzeit mit Skalierungsfaktoren von  $N^{>3}$  [31]. Die Grenzen der DFT-Methoden waren früh aufgezeigt. Neben der mäßigen Beschreibung der kinetischen Elektronendichte, war eines der Hauptprobleme, die mangelhafte Beschreibung der Van-der-Waals-Kräfte zu beschreiben [32]. Die Beschreibung der Dispersionswechselwirkungen direkt aus der Elektronendichte ist ein rechenzeitaufwendiges Unterfangen und wurde von Anderson et al. und Dobson et al. zeitgleich entwickelt [33, 34] und fand in erweiterter Form in dem vdW-D1/2-Funktional Anwendung [35, 36]. Effizienter arbeitende Dispersionskorrekturen sind die (semi-)empirischen Korrekturen. In diesen Korrekturen werden Dispersionskoeffizienten berechnet und auf die Kohn-Sham-Energie addiert. Diese Koeffizienten werden z.T. aus der Elektronendichte oder aus Casimir-Polder Ansätzen entwickelt. Die wichtigsten Vertreter sind die XDM- (exchange-hole dipole moment) [37], TS- (Tkatchenko und Scheffler) [38, 39], LRD1/2- (local response dispersion) [40, 41] und die D3-Korrektur (Dispersion 3) [42].

Die Dispersionskorrekturen ermöglichten bessere Beschreibungen der Modellsysteme gegenüber den nicht korrigierten Rechnungen ohne den Rechenaufwand deutlich zu erhöhen [43]. Die DFT-Rechnungen wurden somit wieder konkurrenzfähig ohne die Vorteile der Recheneffizienz oder der Systemgrößen ( $>100$  Atome) aufzugeben [44].

In dieser Arbeit werden mittels dispersionskorrigierten DFT-Methoden energetische, thermodynamische und spektroskopische Zusammenhänge an Gashydratmodellen untersucht. Die Gashydratmodelle wurden nach unterschiedlicher Komplexität entwickelt, um strukturelle Veränderungen und Abschätzungen treffen zu können, ab wann eine erhöhte Komplexität der Modelle kein Wissensgewinn mit sich bringt. Erste Hinweise ergaben die Arbeiten von Loboda et al., die untersuchten, wie die Wechselwirkungsstärke von Gastmolekülen mit zunehmender Hydratationszahl abnimmt [45].

Als Gastmoleküle wurden Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff untersucht. Für die Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate wurde die Frage geklärt, warum die Kohlenstoffdioxidgashydrate thermodynamisch stabiler sind als die von Methan. Diese Frage wird in Kapitel 5 beantwortet. Um dies zu bewerkstelligen wurde das Wechselwirkungsverhalten von den Gästen mit den Käfigwänden untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Modelle verwendet. Zum einen die gängigen Monocathrate bei denen nur eine Hydrathülle vorliegt. Für den  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfig gibt es eine Reihe theoretischer DFT-Studien [46–50]. Diese

Arbeit untersucht zusätzlich die  $4^35^66^3$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfige, die nicht im Strukturtyp SI vorkommen. Zum anderen wurde ein Elementarzellausschnitt bestehend aus vier  $5^{12}6^2$ -Käfigen und einem  $5^{12}$ -Käfig untersucht. Diese Struktur deckt alle Kombinationen ab, wie die zwei Käfige des Strukturtyps SI in jeglicher Form benachbart sein können. Damit lassen sich z.B. Gast-Gast Wechselwirkungen und Einflüsse von verschiedenen Besetzungspermutationen auf die Struktur der Clathrate studieren. Dazu werden verschiedene Modelle verwendet und um den Gast Kohlenstoffdioxid erweitert [47].

Um die Ergebnisse zu verifizieren wurden freie Enthalpien für die Einlagerungsreaktionen der Gäste in die Käfige, Ramanspektren und Käfiggeometrien berechnet. Daraus ließen sich Fragen zur Druck- und Temperaturabhängigkeit für die Einlagerungsreaktion und Fragen zur Umwandlungsreaktionen zwischen den Strukturtypen SI und SII klären. Detaillierte Einblicke in Rotationsbewegungen der beiden Gäste in den vier Käfigen ergaben die Berechnung der Rotationspotenziale. Daraus lassen sich Rückschlüsse ziehen über mögliche Rotationsanregungen der Gäste in den Käfigen und deren Verhalten. Studien zur Rotation von Methan und Kohlenstoffdioxid wurden von Li et al. [48] und Izquierdo-Ruiz et al. [51] ausgeführt aber nicht abschließend diskutiert. So zeigt Kohlenstoffdioxid für die Rotation ein bestimmtes charakteristisches Extremalverhalten auf der Energiehyperfläche. In dieser Arbeit werden Hinweise auf eine mögliche Interpretation gegeben. Abschließend wurden für die Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate der Einfluss der Gast-Gast Wechselwirkung auf die Struktur der Clathrate untersucht.

In dem zweiten Hauptteil, in Kapitel 6 wurde das Verhalten von Wasserstoffmolekülen in den vier bereits erwähnten Käfigen untersucht. Die zentrale Frage, die geklärt werden sollte, ist das Wasserstoffspeichervolumen in den verschiedenen Käfigen. Dieses ist vom hohem wissenschaftlichen Interesse, da mit steigender Wasserstoffmolekülbeladung die Energiespeicherdichte steigt und die Wasserstoffclathrate so als mögliche Systeme zur Energiespeicherung diskutiert werden können [52–55].

Neutronenstreuexperimente vermuten eine Einfachbesetzung des  $5^{12}$ -Käfigs und eine Vierfachbesetzung des  $5^{12}6^4$ -Käfigs [56]. Ramanexperimente können die Neutronenstreuexperimente bestätigen, wobei die Besetzung des  $5^{12}$ -Käfig umstritten ist [53, 57, 58]. Weiterführende Studien an Mischungen mit Kohlenstoffdioxid bzw. Methan bilden mit Wasserstoffmolekülen den Strukturtyp SI. In dieser Struktur wird der  $5^{12}6^2$ -Käfig maximal dreifach besetzt [59, 60]. Theoretische MD-, DFT- und ab-initio-Studien zeigen ein vielfältiges Bild; Besetzungen des  $5^{12}$ -Käfiges variieren zwischen 1–3 Wasserstoffmolekülen [54, 61, 62] und durch MD-Simulationen konnte gezeigt werden, dass kurzzeitig bis zu sechs Wasserstoffmoleküle in dem  $5^{12}6^4$ -Käfigen gefunden werden [63].

Diese Arbeit schließt an die vorangegangenen Arbeiten an, um die Besetzungszahl in den ausgewählten Käfigen zu bestimmen. Dazu wurden die Wechselwirkungsenergien zwischen den Wasserstoffmolekülen und den Käfigen ermittelt. Alle

## 1. Einleitung

Käfige wurden mit bis zu sechs Wasserstoffmolekülen beladen und die Gesamtwechselwirkungen zwischen den Gästen und Käfigen berechnet. Da die Wechselwirkungsenergien nicht aussagekräftig sind, wurden zusätzlich die freien Reaktionsenthalpien für die Einlagerungsreaktion und die Raman-Spektren ermittelt.

Die in dieser Arbeit berechneten Raman-Spektren können eine neue Möglichkeit bieten, die Ergebnisse aus dem Experiment zu interpretieren. Üblich ist es, den verschiedenen Schwingungsbeiträgen der experimentellen Spektren verschiedenen Käfigen mit unterschiedlichen Besetzungen zuzuordnen [53, 57]. Die Berechnungen dieser Arbeit zeigen eine starke Korrelation der Wechselwirkungsenergie zwischen einem Käfigstrukturmotiv, den Wasserstoffmolekülen und ihrer Schwingungsfrequenz. Die experimentellen Beiträge können nun erklärt werden über die Struktur motive an denen die Wasserstoffmoleküle adsorbieren. Mit steigender Besetzungszahl müssen immer häufiger energetisch ungünstige Gitterplätze besetzt werden und die Rotverschiebung in den Spektren nimmt ab.

Alle Berechnungen ermöglichen es Rückschlüsse über das Einlagerungsverhalten von Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu ziehen. Desweiteren soll ein tieferes Verständnis für das Verhalten der Gäste in den Käfigen gewonnen und mit den experimentellen Beobachtungen verglichen werden. Darüber hinaus werden sich die verwendeten Methoden auf Anwendbarkeit evaluieren lassen und deren Möglichkeiten, bzw. Limitationen diskutiert. Diese Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis der Clathrathydrate auf makro- und mikroskopischer Ebene.

## 2. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

### 2.1. Einführung in die Quantenchemie

Die Grundlagen dieser Arbeit fußen auf zwei unterschiedlichen Themenbereichen. Zum einen auf der Einführung der quantenchemischen Arbeitsweise, welche vorwiegend durch die mathematische Beschreibung der Mehrelektronen-Schrödingergleichung bestimmt ist. Zum anderen der vielschichtige Themenbereich der Gashydrate, die im Abschnitt 3 besprochen werden.

In dieser Arbeit wurden für alle quantenchemischen Rechnungen die Dichtefunktionaltheorie-Methoden (DFT) benutzt. Aus diesem Grund wird auf eine kurze übersichtliche Darstellung der Grundlagen der Mehrelektronensysteme Wert gelegt und im Speziellen auf die verwendeten DFT-Methoden und deren Näherungsverfahren, Basisfunktionen sowie Korrekturen zum Ausgleich fehlender langreichweitiger Elektronenkorrelationen. Es soll weitestgehend auf eine detailreiche technische Einführung in die Quantenchemie verzichtet werden. Dazu zählen insbesondere Fragen der höheren Mathematik und deren effiziente Implementierung in den verwendeten Quantenchemieprogrammen.

#### 2.1.1. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Die Entwicklung der Quantenmechanik begann mit der Entwicklung der Matrixmechanik durch Born, Heisenberg und Jordan [64, 65] und die von Schrödinger 1926 entwickelte gleichnamige Schrödingergleichung [66, 67].

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

Diese beschreibt die Energiezustände als Eigenwerte der Lösung der Schrödingergleichung mit den Eigenfunktionen  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  beschreibt analog zur klassischen Mechanik die Gesamtenergie des Systems, welche sich aus der kinetischen und potentiellen Energie zusammensetzt. Das Ziel der Quantenchemie ist, Lösungen der Schrödingergleichung für ein System aus Elektronen und Protonen zu finden. Dies erweist sich durch die Komplexität der Operatoren und die zumeist unbekannten Wellenfunktionen als schwer. Eine Reihe von Näherungen wurden entwickelt und eingeführt, um Näherungslösungen zu finden. Der Startpunkt der Beschreibung ist die nicht relativistische zeitunabhängige

## 2. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Schrödingergleichung. Diese wird erhalten unter der Annahme, dass das Potenzial  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  unabhängig von der Zeit ist. Dann kann die Wellenfunktion und somit die partielle Differenzialgleichung nach dem Separationsansatz behandelt werden. Die daraus erhaltene zeitunabhängige Schrödingergleichung ist dann nur noch von den Kern- und Elektronenkoordinaten abhängig. Die Wellenfunktion geht über in  $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)$ . Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  in atomaren Einheiten hat für ein System aus  $N$  Elektronen und  $M$  Kernen folgende Form.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{NZSG}} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

In der Gleichung 2.2 beschreiben Großbuchstaben die Kerne  $A, B$  und Kleinbuchstaben die Elektronen  $i, j$ . Die verschiedenen Abstände der Elementarteilchen zueinander werden durch  $R_{AB}, r_{ij}, r_{iA}$  ausgedrückt. Die ersten zwei Terme beschreiben wiederum die kinetische Energie der Elektronen bzw. der Kerne mit den Kernmassen  $M_A$  und die drei verbleibenden Terme beschreiben die Coulombpotenziale der Elektron-Kern-, Elektron-Elektron- und der Kern-Kern-Wechselwirkung [68].

Die stationäre Schrödingergleichung ist für Moleküle mit mehr als einem Elektron nicht mehr exakt lösbar. Numerische Lösungen für Mehrelektronensysteme erfordern hohe Rechenkapazitäten und numerische Fehler lassen sich schlecht abschätzen [69]. Die Gleichung kann jedoch mit einer weiteren begründeten Näherung vereinfacht werden. Diese sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung wird im nächsten Abschnitt kurz umrissen.

### 2.1.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer-Näherung (BO-Näherung) ist zu einem unverzichtbaren Werkzeug in der Quantenchemie bzw. Molekülphysik geworden. Sie geht davon aus, dass die Bewegung der Kerne unkorreliert im Bezug auf die Elektronenbewegung ist [70, 71]. Diese Annahme wird dadurch gerechtfertigt, dass die Atomkerne deutlich träger sind als die Elektronen, die sich um die Kerne bewegen. Somit können die Elektronen sich instantan auf die Kernbewegung einstellen. Es ist zweckmäßig für die mathematische Beschreibung einen Störungsansatz für den Hamilton-Operator zu wählen.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (2.3)$$

$\mathcal{H}_0$  beschreibt das ungestörte System mit ortsfesten Atomkernen mit der kinetischen Energie der Elektronen und der potenziellen Energie aller Elementarteilchenwechselwirkungen. Der Störungsanteil beschreibt dann die kinetische Energie der Kerne, welche an die Elektronenbewegung gekoppelt ist. Zur Lösung ist es



## 2.1. Einführung in die Quantenchemie

zweckmäßig, die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  in die Kernwellenfunktion und die ungestörte Elektronenwellenfunktion zu separieren.

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m^k(\mathbf{R}) \phi_m^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

Daraus werden zwei gekoppelte Gleichungen für die ungestörte und gestörte Bewegung erhalten

$$\mathcal{H}_0 \phi_m^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{E}^0 \phi_m^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

$$\mathcal{H}' \chi_n^k(\mathbf{R}) + \sum_m [c_{nm} \chi_n^k(\mathbf{R})] = [\mathcal{E} - \mathcal{E}^0] \chi_n^k(\mathbf{R}) \quad (2.6)$$

Wobei  $c_{nm}$  die Kopplungsmatrix zwischen der Bewegung der Kerne und den unterschiedlichen elektronischen Zuständen ist. Die BO-Näherung unterbindet die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen und der Kernbewegung indem  $c_{nm}=0$  gesetzt wird. Die Gesamtenergie setzt sich aus der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung und dem konstanten Beitrag der Kernabstoßung zusammen [69].

### 2.1.3. Hartree-Fock-Näherung

In Abschnitt 2.1.1 wurde die Schrödingergleichung eines Systems aus N-Elektronen und M-Kernen, vereinfacht in den Anteil der Kern- und Elektronenbewegung, eingeführt. Für die Wellenfunktion der elektronischen Schrödingergleichung 2.5 ist jedoch keine analytische Lösung bekannt. Hartree schlug vor, aus einer N-Elektronenwellenfunktion durch Separation der Wellenfunktion ein System aus N-Einelektronenwellenfunktionen zu erzeugen. Der elektronische Hamiltonian geht über in das Hartree-Produkt,

$$\mathcal{H}^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.7)$$

und die Gesamtwellenfunktion wird zusätzlich durch ein Produkt aus N-Einelektronenwellenfunktionen genähert [72].

Im Gegensatz zu der Hartree-Näherung vermag die Hartree-Fock-Näherung die Austauschwechselwirkung der Elektronen mit zu berücksichtigen. Der Hartree-Ansatz verletzte jedoch das Pauli-Ausschlussprinzip auf dieser Grundlage entwickelten Slater und Fock eine Determinantendarstellung der Wellenfunktion. Sie zeigt das geforderte antisymmetrische Verhalten gegenüber der Vertauschung zweier Fermionen.

Der daraus gewonnene Fock-Operator ist die Summe aus den Ein- und Zweielektronenintegralen. Das Einelektronintegral besteht aus zwei Termen. Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen den ruhenden Kernen und den Elektronen. Der zweite Term ist die kinetische Energie des jeweiligen Elektrons.

## 2. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Die Zweielektronenintegrale in der Hartree-Fock Näherung beschreiben die Coulomb-Wechselwirkung und die aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen resultierende Austauschwechselwirkung, die durch die Slater-Determinante richtig beschrieben werden kann. Die Gesamtintegraloperatoren setzen sich aus der Summe der  $N$  Elektronenzuständen zusammen.

$$f = \sum_{i=1}^N k_i + \sum_{i=1}^N k_i \sum_{j>i}^N J_{ij} + \sum_{i=1}^N k_i \sum_{j>i}^N K_{ij} \quad (2.8)$$

Die Slater-Determinante ergibt sich dann

$$\phi^{\text{el}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_i(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_i(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_i(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Die Wellenfunktion  $\chi_i(\mathbf{x}_a)$  besteht aus den Anteilen der Orts- und Spinfunktion

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \phi(\mathbf{x}_1)\alpha(\omega_1) \quad (2.10)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \phi(\mathbf{x}_2)\beta(\omega_1) \quad (2.11)$$

Gesucht ist die Wellenfunktion für welche die Energie minimal ist. Es erscheint zweckdienlich, die Wellenfunktion des Grundzustands durch eine Näherungsfunktion zu beschreiben. Von der Näherungsfunktion ist zu fordern, dass sie sich als Eigenfunktion des Fock-Operators entwickeln lässt und der für die Quantenmechanik üblichen Regeln folgt, wie z.B. die quadratische Integrier- und Orthonormierbarkeit.

$$\chi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{ni}\phi_n \quad (2.12)$$

Der Erwartungswert der Energie wird minimiert gegenüber den Koeffizienten  $c_{ni}$  und fordert die Minimalbedingung  $\delta\langle E\rangle/c_{ni} = 0$ , unter der Randbedingung, dass die Funktionen orthonormal sind

$$\langle E \rangle = \frac{\int \chi^* H \chi d\tau}{\int \chi^* \chi d\tau} = \frac{\sum_{mn} c_m^* c_n \int \phi_m^* H \phi_n d\tau}{\sum_{mn} c_m^* c_n \int \phi_m^* \phi_n d\tau} = \frac{\sum_n c_n^* c_n E_n}{\sum_n c_n^* c_n} \quad (2.13)$$

Dies führt zu einem linearen Gleichungssystem aus  $N$  Bestimmungsgleichungen mit jeweils  $c_n$  unbekannten Koeffizienten. Daraus ergeben sich die niedrigsten  $N$  Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Grundzustands. In der Praxis führt dies zu den Roothan-Hall-Gleichungen für eine endliche Basis für die Entwicklung hin zu molekularen Orbitalen [68, 72].

Das Hartree-Fock-Verfahren beschreibt die unkorrelierte Bewegung der Elektronen in ihrem mittleren Coulombfeld. Es ist allerdings davon auszugehen, dass

die Elektronen z.B. versuchen ihren maximalen Abstand zueinander einzunehmen. Dies bedeutet, dass die Elektronen nicht unkorreliert in ihrer Bewegung sind. Das führt wiederum zu den Post-Hartree-Fock-Methoden.

Der nächste Abschnitt wird zeigen, wie die DFT-Methoden die Austausch- und Korrelationsenergien bestimmen.

## 2.2. Die Dichtefunktionaltheorie

### 2.2.1. Kurzer historischer Überblick der Entwicklung der DFT

Die Dichtefunktionaltheorie begann 1927 mit der Entwicklung des Thomas-Fermi-Modell zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Molekülen und im besonderen der Gesamtenergie des Systems [73, 74]. Dabei wurde die Gesamtenergie als Funktion der Dichte  $n(\mathbf{r})$  im Impulsphasenraum angenommen. Daraus wird ein wellenfunktionsfreier Ausdruck für die Gesamtenergie erhalten, der nur von der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  abhängt.

$$E_{\text{TF}}[n(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} - Z \int \frac{n(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.14)$$

Diese Theorie ist nicht im Stande chemische Bindungen zu beschreiben und wurde deshalb von Weizsäcker 1935 um die Beschreibung der kinetischen Energie erweitert [75]. Dies sollte der Startpunkt für die späteren Entwicklungen im Bereich der orbitalfreien-DFT werden [76].

Slater schlug 1951 eine vereinfachte Methode zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung vor. Die Hartree-Fock-Slater-Methode (HFS manchmal auch  $X\alpha$  abgekürzt) bestimmt die Austauschwechselwirkung nicht mehr exakt über die Zweielektronenintegrale, sondern nähert diese über die gemittelten Austauschpotenziale eines freien Elektronengases mit einer uniformen Elektronendichte an [77, 78].

$$V_{X\alpha}(i) = 3\alpha[(3/8\pi)n(i)]^{1/3} \quad (2.15)$$

Den Startschuss für die modernen DFT-Rechnungen legten Hohenberg und Kohn 1964 [79]. Sie zeigten in ihrer Arbeit, dass die Elektronendichte im Grundzustand ein Grundzustandspotenzial besitzt und dieses einzigartig ist. Es gibt also keine zwei verschiedenen Potenziale, die zur selben Grundzustandselektronendichte führen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass auch das Variationsprinzip, welches für die Optimierung der Wellenfunktion gültig ist, für die Elektronendichte gilt [80].

Alle quantenchemischen und DFT-Methoden benötigen eine akkurate Beschreibung der Austausch-Korrelationswechselwirkung (AK-Wechselwirkung). In

## 2. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

der DFT gibt es jedoch bis heute keinen geschlossenen Ausdruck für diese AK-Wechselwirkung. Die zuerst entwickelte Näherung war die lokale (Spin)-Dichtennäherung (LDA/LSDA). Die LDA nimmt an, dass die Elektronendichte um einen Ort  $r$  sich ungefähr so Verhalten würde, wie die Dichte im uniformen Elektronengas. Diese Näherung ist jedoch nur gültig für kleine Änderungen in der Elektronendichte [28]. Weit genutzte bzw. bekannte LDA-Funktionale sind das ursprüngliche Hohenberg und Kohn LDA- [80], VWN- [81], PZ- [82] und PW-Funktional [83].

Die LDA-Näherung zeigte besonders gute Ergebnisse für Metalle. Für viele Anwendungen zeigen sich jedoch starke Tendenzen zum Überschätzen von Bindungsenergien und in einer schlechten Wiedergabe thermochemischer Eigenschaften für molekulare Systeme. Eine deutliche Verbesserung für die Berechnung chemischer Eigenschaften bietet die generalisierte Gradientennäherung (GGA) zur Bestimmung der AK-Wechselwirkung. Erste Funktionale wurden Ende der 80er Jahre vorgestellt. Die Näherung bezieht den Gradienten der Elektronendichte zur Berechnung der Korrelationsenergie mit in Betracht. Dadurch können Fluktuationen in der Elektronendichte, die besonders in Molekülverbänden auftreten, besser beschrieben werden. Die GGA zeichnet sich durch eine bessere Wiedergabe energetischer und struktureller Moleküleigenschaften aus. Wichtige Vertreter sind PW98- [84], PBE- [85] und BLYP-Funktional [86, 87].

Die Entwicklung neuer AK-Potenziale beschränkt sich ab den 90er Jahren auf zwei unterschiedliche Wege. Zum einen die Meta-GGA Funktionale, welche zusätzlich die zweite Ableitung der Elektronendichte und in Abhängigkeit des gewählten Funktionals zusätzlich die kinetische Energiedichte betrachten. Zum anderen die Hybrid/Hyper-Funktionale, die einen Teil der Austauschwechselwirkung aus der Hartree-Fock-Methode bestimmen. Dies hat den Nachteil, dass empirische Parameter zusätzlich benötigt werden. Die Hybrid-Funktionale sind für chemische Anwendungen zu einem Standardwerkzeug geworden und überzeugen durch ein gutes Zeit-zu-Genauigkeit-Verhältnis [28]. Vertreter der MGGA sind z.B. TPSS [88], PKZB [89], M06-L [90] und das bekannte sowie häufig genutzte Hybrid-Funktional B3LYP, welches in der Quantenchemie eines der am häufigsten genutzten Funktionale überhaupt ist [81, 87, 91, 92].

### 2.2.2. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme bilden das Fundament der orbitalbasierten DFT-Methoden [79, 80]. Sie sind der Schnittpunkt zwischen den Wellenfunktionstheorien, wie der Hartree-Fock- und deren Post-Hartree-Fock-Methoden sowie den Ansätzen der elektronendichtenbasierten DFT. Häufig wird die DFT als Reformulierung der Wellenfunktionstheorien angesehen. Um die Verbindung zwischen diesen beiden Theorien herzustellen, führten Hohenberg und Kohn das erste Theorem ein.

Das **Hohenberg-Kohn-Existenztheorem** besagt, dass alle elektronischen Eigenschaften eines Systems durch die Elektronendichte im Grundzustand eindeutig bestimmt sind und diese zum Potenzial des Grundzustandes gehören und einzigartig sind.

Auf den mathematischen Beweis soll an dieser Stelle verzichtet werden, jedoch soll der Sachverhalt durch folgende Äquivalenz zwischen dem externen Potenzial des Hamiltonians, der Grundzustandswellenfunktion der Schrödingergleichung und der daraus resultierenden Grundzustandsdichte, verdeutlicht werden.

$$\nu_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \iff \Phi_0 \iff n_0[\mathbf{r}] = \int \Phi_0 \mathcal{N} \Phi_0 d\tau \quad (2.16)$$

Daraus folgt, dass jede Grundzustandsvariable (Operator) durch ihre Elektronendichte im Grundzustand dargestellt werden kann. Dies führt über die Verknüpfung mit dem Hamiltonian zur gesuchten Grundzustandsenergie [31].

$$E[n(\mathbf{r})] = \int \Phi[n(\mathbf{r})] \mathcal{H} \Phi[n(\mathbf{r})] d\tau = F[n(\mathbf{r})] + \int \nu_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\tau \quad (2.17)$$

In Abschnitt 2.2.3 wird genauer auf das universale Funktional  $F[n(\mathbf{r})]$  eingegangen werden und die Bedeutung des externen Potenzials und dessen praktische Bestimmbarkeit besprochen.

Das zweite Theorem beschreibt, wie die Grundzustandsdichte ermittelt werden kann.

Das **Hohenberg-Kohn-Variationstheorem** besagt, dass das Funktional der Gesamtenergie,  $E[n(\mathbf{r})]$ , den niedrigstmöglichen Wert und damit die Energie des Grundzustands dann und nur dann liefert, wenn  $n(\mathbf{r})$  die Elektronendichte im Grundzustand ist.

Somit liefert eine Dichte immer eine obere Schranke der Energie, außer es handelt sich um die Grundzustandsdichte.

$$E[n_0] \leq E[n'] \iff E_0 = \min_{\Phi[n(\mathbf{r})]} E[n] \quad (2.18)$$

### 2.2.3. Kohn-Sham-Gleichung und die Wichtigkeit der Austausch-Korrelations-Funktionale

Die abgeleitete DFT hat den Vorteil, dass die Elektronendichte von drei Koordinaten abhängt. Es gilt also eine Funktion zu finden, welche die Elektronendichte beschreibt. In Abschnitt 2.1.1 wurde nahegelegt, dass eine N-Elektronenwellenfunktion zum N-Elektronenhamilton eine schwer lösbare Aufgabe ist, die enormen numerischen Rechenaufwand bedarf. Das gleiche Problem hat die DFT-Formulierung von Hohenberg und Kohn. Die Ausdrücke für die Elektronendichte, die Gesamtenergie und die des universellen Funktionales sind nicht bekannt [93].

## 2. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Kohn und Sham schlugen vor, das System aus  $N$  wechselwirkenden Elektronen so zu nähern, dass das Problem in ein  $N$ -Einelektronenproblem überführt wird und ein zusätzliches effektives Potenzial auf die Elektronen wirkt [80]. Gesucht ist also die Möglichkeit, die exakte Grundzustandsdichte eines Systems aus  $N$  wechselwirkenden Elektronen durch  $N$  wechselwirkungsfreie Elektronen über das effektive Potenzial zu beschreiben und somit die Dichtegleichheit herzustellen. Die neuen Funktionen werden Kohn-Sham-Orbitale bzw. effektive Eielektronenwellenfunktion  $\psi_i$  genannt. Diese Funktionen können wieder in Form einer Slater-Determinante dargestellt werden, vergleiche Gleichung 2.9. Das Problem ist nun durch  $N$ -Eielektronen-Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen, analog der Eielektronen-Schrödingergleichung,

$$\hat{f}^{\text{KS}}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2.19)$$

wobei der Kohn-Sham-Operator aus zwei Termen zusammengesetzt ist. Der erste Term ist der Anteil der kinetischen Energie  $T_S$ , die aus den Eielektronenwellenfunktionen berechnet wird. Der zweite Term beschreibt das effektive Potenzial  $V_{\text{eff}}$

$$\hat{f}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

$$V_{\text{eff}} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.21)$$

Das Hauptinteresse besteht in der Gesamtenergie des Grundzustandes und deren Dichte.

$$E[n(\mathbf{r})] = T_S[n] + J[n] + E_{\text{Ke}}[n] + E_{\text{XC}}[n] \quad (2.22)$$

$T_S[n]$  beschreibt die kinetische Energie der Eielektronorbitale,  $J[n]$  ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Eielektronendichten,  $E_{\text{Ke}}[n]$  beschreibt die Kern-Elektronendichte-Wechselwirkung und  $E_{\text{XC}}[n]$  ist die Austausch-Korrelations-Energie. In dieser Näherung ist lediglich der Term der Austausch-Korrelations-Wechselwirkung nicht bekannt. Er setzt sich aus allen unbekannten Größen wie der tatsächlichen kinetischen Energie sowie den Anteilen der Austausch- und Korrelationsanteilen zusammen.

$$E_{\text{XC}}[n] = (T[n] - T_S[n]) + (E_{\text{ee}}[n] - J[n]) \quad (2.23)$$

Die Frage die beantwortet werden muss ist, wie wird die Austausch-Korrelations-Energie genähert. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben ist, wird ein Großteil der Entwicklung der DFT darauf verwendet Näherungen für die Austausch-Korrelations-Energie zu finden. Die zwei einfachsten Näherungen sind die L(S)DA und die GGA. Die LSDA nähert den Korrelationsbeitrag über das homogene

Elektronengas an. Hierbei wird davon ausgegangen, dass das Elektron die Energie des Elektrons eines homogenen Elektronengases gewichtet mit ihrer Dichte hat, also ob ein Elektron im Raumelement  $\mathbf{r}$  gefunden wird. Im Falle der LSDA wird der Spin mit berücksichtigt.

$$E^{\text{LSD}}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}(n_\alpha, n_\beta) d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Es gibt in der Literatur mehrere Ansätze die Energie für die homogene Dichte zu beschreiben  $\epsilon_{\text{XC}}(n_\alpha, n_\beta)$ . Bessere Beschreibungen werden erhalten durch die Einbeziehung des Gradienten. Dieser kann durch folgenden allgemeinen Ausdruck beschrieben werden:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n] = \int f(n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Für den Anwendungsfall ist es praktikabel, dass die Austausch-Korrelations-Energie als Summe der Einzelbeiträge betrachtet wird. Vergleiche die weiterführende Literatur [31, 72, 93, 94].

#### 2.2.4. Dispersionskorrekturen in der DFT

Die Dispersionswechselwirkungen beschreiben allgemein das spontane Auftreten von Dipolen in Atomen durch verschieben der Elektronendichteverteilung. Dies führt zu einer attraktiven Kraft auf die Atome bzw. Moleküle [95]. Dieser Effekt wird maßgeblich durch die nichtlokale langreichweitige Elektronenkorrelation hervorgerufen. Die LDA, GGA und meta-GGA sind nicht in der Lage Dispersionswechselwirkungen zu beschreiben [32, 96–98].

Mit fortschreitender der Computertechnik verlor die klassische DFT an Bedeutung, da ihre Näherungen zwar schnell aber nicht akkurat genug waren gegenüber den Entwicklungen der Wellenfunktionstheorien. Die DFT verlagerte sich zu immer größeren Modellsystemen und um konkurrenzfähig zu bleiben, wurden unterschiedliche Dispersionskorrekturen vorgeschlagen. Wobei sich für die Anwendung drei Arten durchgesetzt haben. Zum einen die Methoden der Bestimmung der Dispersionswechselwirkung aus der Elektronendichte. Zum zweiten die semiempirischen Methoden, die den Ansatz der paarweisen Summierung über die Dispersionspotenziale  $-C_6 R^{-6}$  verfolgen und zuletzt die Näherung durch effektive Eielektronenpotenziale [43].

Die erste Klasse der Dispersionskorrekturen sind elektronendichtebasierten Näherungen wie z.B. die Funktionale ALL96[33], vdW-DF1/2 [35, 36] und VV10 [99]. Die zweite wichtige Klasse auf die in diesem Abschnitt näher eingegangen werden soll, sind die semiempirischen Dispersionskorrekturen. Sie zeichnen sich durch eine einfache Implementierbarkeit, numerische Stabilität und eine hohe Zeiteffizienz aus. Zu der wichtigsten Korrektur in diesem Feld hat sich die vom Grimme 2009 entwickelte Dispersionskorrektur durchgesetzt. Sie wird abgekürzt



## 2. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

mit dem Kürzel D3 [42], wobei die D2- und die D1-Korrekturen einen höheren empirischen Anteil (mehr Parameter) haben als die D3-Korrektur [43, 100, 101]. Weitere bekannte Korrekturen sind die TS-Korrektur von Tkatschenko und Scheffler, welche die Dispersionskonstanten  $C_i$  aus der statischen Polarisierbarkeit berechnen [38, 39]. Die letzte hier vorgestellte Methode ist das XDM-Modell (exchange hole dipole moment), dieses basiert auf der Wechselwirkung der Dipolmomente durch das Auftreten des Austausch-Lochs und deren Wechselwirkung [37, 102–104].

In dieser Arbeit wurde vorwiegend die D3-Korrektur von Grimme et. al. verwendet. Sie soll im Folgenden kurz skizziert werden. In der D3-Korrektur setzt sich die Gesamtenergie aus der Summe der Kohn-Sham-Energie und einem Zusatzterm der Dispersionskorrektur zusammen. Der Korrekturterm ist selbst aufgespalten in die Zwei- und Dreikörperwechselwirkungen.

$$E_{\text{gesamt}} = E_{\text{DFT}} - E_{\text{vdW}} = E_{\text{DFT}} - (E^{(2)} + E^{(3)}) \quad (2.26)$$

Die Energie  $E^{(2)}$  kann über eine Multipolentwicklung gewonnen werden. Grimme führte zusätzliche Parameter wie  $s_n$  und eine Dämpfungsfunktion  $f_{\text{d},(2)}(R_{ij})$  ein, um das Verhalten der Steigungen zu modulieren.  $C_n^{ij}$  sind die  $n$ ten Dispersionskoeffizienten.

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{\text{d},(2)}(R_{ij}) \quad (2.27)$$

$$(2.28)$$

Die Dämpfungsfunktion beschreibt die Cutoff-Bedingungen für kleine Molekül-abstände und ist gegeben als [105–107],

$$f_{\text{d},n}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left( \frac{R_{ij}}{s_{r,n} R_{ij}^0} \right)^{-\alpha_n}} \quad (2.29)$$

Die Original von Grimme eingesetzte Funktion zeigte weniger akkurate Beschreibung der Dispersion für kurze Abstände. Becke et al. schlugen eine verbesserte Funktion vor [43].

Die Dispersionskoeffizienten wurden aus zeitabhängigen DFT-Rechnungen (TD-DFT) für alle Atome bestimmt und aus dem Casimir-Polder-Formalismus [108] über die jeweilige hybridische Form angenähert.

$$C_6^{ij} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \frac{1}{m} \left[ \alpha^{i_m \text{H}_n}(i\omega) - \frac{n}{2} \alpha^{\text{H}_2}(i\omega) \right] \times \frac{1}{k} \left[ \alpha^{j_k \text{H}_l}(i\omega) - \frac{l}{2} \alpha^{\text{H}_2}(i\omega) \right] d\omega. \quad (2.30)$$

Höhere  $C_n^{ij}$ -Koeffizienten können rekursiv aus den  $C_6$ -Koeffizienten über einfache Multipolausdrücke bestimmt werden.



## 2.3. Basisfunktionen

### 2.3.1. Slater- und Gauß-Orbitale

Die Basisfunktionen bilden das zweite Standbein der quantenchemischen Rechnungen. Dabei repräsentieren die Basisfunktionen atomzentrierte Einelektronen Wellenfunktionen, welche durch die Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) zu Molekülorbitalen kombiniert werden. In der Quantenchemie sind drei gängige Basisfunktionstypen verbreitet [109].

Die erste Entwicklung sind die Slater-Orbitals (Slater-type orbitals, STO), die sich durch eine gute Beschreibung der Wellenfunktion in Kernnähe und -ferne aus. Sie haben jedoch den Nachteil, dass die Integrale nur mit großem numerischen Aufwand gelöst werden können und somit verhältnismäßig rechenzeitaufwendig sind [68].

$$\varphi_{\xi,n,l,m}^{\text{STO}}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} \exp\{-\xi r\} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.31)$$

Im Vergleich zu den STO's sind die Gauß-Orbitale (Gaussian-type orbitals, GTO) mit deutlich geringerem numerischen Aufwand zu lösen, haben allerdings das falsche asymptotische Verhalten der Wellenfunktion in Kernnähe [72]. In Abhängigkeit der Wahl des Koordinatensystems werden folgende Funktionen erhalten:

$$\varphi_{\xi,n,l,m}^{\text{GTO}}(r, \theta, \phi) = N_n r^{2n-2-l} \exp\{-\xi r^2\} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.32)$$

$$\varphi_{\xi,l_x,l_y,l_z}^{\text{GTO}}(x, y, z) = N_n x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp\{-\xi r^2\} \quad (2.33)$$

Um das Verhalten der Wellenfunktionen an die STO's anzupassen wird eine Linearkombination aus mehreren sogenannten primitiven Gaußfunktionen angenommen. Die daraus entstehenden Funktionen werden als kontrahierte Gaußfunktionen (contracted gaussian-type orbitals) bezeichnet. Zur Beschreibung von Struktur und Bindungen von Molekülen haben die inneren Schalen wenig Einfluss, deshalb wurden die Split Valence Basissätze entwickelt. Diese beschreiben den Kernbereich separat von dem Valenzbereich [68].

Weitere Entwicklungen beziehen sich besonders auf  $x\zeta$ -Basissätze, sie unterteilen den Valenzbereich in weitere Funktionen. In der Chemie ist es zudem zweckmäßig, zusätzliche Funktionen einzuführen, die weniger rigide sind. Es werden zwei wichtige Arten unterschieden, zum einen die Polarisierungsfunktionen und zum anderen die Diffusfunktionen. Diese Funktionen werden je nach Anwendungsfeld benötigt z.B. zur besseren Beschreibung der Molekülorbitale oder um Ionen und angeregte Zustände zu berechnen.

Für periodische Berechnungen z.B. an Kristallstrukturen haben sich die Plane Wave Basissätze durchgesetzt. Diese verhalten sich wie ebene Wellen in einem abgeschlossenen periodischen Gitter [110].



## 3. Grundlagen der Gashydrate

### 3.1. Einschlussverbindungen

Der erste Teil der Grundlagen klärte die Zusammenhänge zwischen den quantenchemischen mikroskopischen Eigenschaften und den daraus resultierenden makroskopischen Eigenschaften. Im zweiten Teil werden die Grundlagen des Modellsystems erläutert. Die Einleitung erwähnte bereits die vielen Fragen, welche durch die Gashydrate aufgeworfen werden. Die Gashydrate haben eine Reihe unterschiedlicher Wechselwirkungen über die sie sich stabilisieren. Zu ihnen gehören die Wasserstoffbrückenbindungen, welche vorrangig die Wassermoleküle im Gitter ausbilden und die Dispersionswechselwirkungen, die vorrangig die Eigenschaften des Gastes in dem Käfig bestimmen. Das führt zu einer Reihe von interessanten makroskopischen Eigenschaften.

Die Clathrate sind eine Teilmenge der Einschlussverbindungen (inclusion compounds). Diese werden auch als Einschlusskomplexe (inclusion complex) bezeichnet. Einschlussverbindungen sind Festkörper die sich dadurch auszeichnen, dass ein Wirtsmolekül ein Raumelement aufspannt, wie z.B. Tunnel, Schichten oder Käfige, in dem ein oder mehrere Gastmoleküle gefangen sind, wobei sich die Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast meist auf Van-der-Waals-Kräfte beschränken [111, 112].

Einschlussverbindungen haben in der Chemie eine große Bedeutung. Sie kommen als anorganische, organische oder auch biochemische Einschlussverbindungen in jeder chemischen Teildisziplin vor. In dieser Arbeit werden nur die Gashydrate behandelt. Die Gashydrate sind wiederum eine Teilmenge der Clathrate. Wobei die Wirtsmoleküle ein dreidimensionales Gitter bilden, die das Gastmolekül vollständig umschließen.

Im Fall der Gashydrate sind die Gitterbildner Wassermoleküle und die Gäste kleine Gasmoleküle wie z.B. CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Sprachlich werden Gashydrate von Clathraten und Clathrathydraten nicht sauber getrennt, wobei die Clathrathydrate alle Clathrate umfassen, die Wasser als Wirtsmoleküle haben und zusätzlich alle Gastmoleküle, nicht nur die gasförmigen. In den nächsten Abschnitten wird allerdings gezeigt, dass nicht alle Moleküle geeignete Gäste darstellen. Andere Clathratverbindungen, die nicht auf Wasser basieren, sind z.B. die Cadmium-Germanium-Clathrate. Diese zeichnen sich durch gleiche Festkörpergitterstrukturen aus und beinhalten als Gastmoleküle schwere Alkaliatome [113].

### 3. Grundlagen der Gashydrate

Gruppe	Wirt	Gast
<b>Käfige</b>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , MeOH
	Hydrochinon <sup>[1]</sup>	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, O <sub>2</sub> , Edelgase
	Si, Ge <sup>[2]</sup>	K, Cs, Rb, NaCs ..
<b>Kanäle</b>	Harnstoff <sup>[3]</sup>	Carbonsäureanhydride n=3-10
	Cyclodextrin <sup>[4]</sup>	Zucker
<b>Schichten</b>	Graphit	Nitrophenole, Heterocyclen
	Montmorillonite	H <sub>2</sub> O, Fe <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>

**Tabelle 3.1.:** In dieser Tabelle sind Beispiele für die drei Klassen von Einschlussverbindungen dargestellt. Sortiert nach ihren Wirts und Gastmolekülen.

Einige wenige Vertreter der Käfig-, Tunnel- bzw. Schichteinschlussverbindungen sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Zu bekannten Vertretern der Schichteinschlussverbindungen gehören die Montmorillonite. Sie gehören zu den Schichtsilikaten und lagern zwischen den Schichten kleine Lösemittelmoleküle wie z.B. Wasser ein, aber auch Alkalimetalle wie Lithium bis Cäsium [114]. Die Graphiteinschlussverbindungen sind von besonderer Bedeutung in den technischen und chemischen Anwendungen. Sie werden als Elektrodenmaterial in Batterien und als Katalysatoren verwendet. Die Gäste reichen von kleinen Molekülen, wie Brom und Salpetersäure, über Metalle, wie die Erd- und Alkalimetalle, bis hin zu den seltenen Erden [115, 116].

Ein wichtiger Vertreter der Tunnelleinschlussverbindungen sind die Cyclodextrine. Diese sind nun mehr als 130 Jahre bekannt und durch ihre breite Anwendungsfähigkeit besonders im Bereich der Medizin, Enzymkatalyse, Racemattrennungsvorgängen uvm. geschätzt. Sie zeigen als Tunnelbildner besonders interessante Eigenschaften für chemische Anwendungen. So zeigt sich, dass die Cyclodextrine nach innen hydrophob reagieren und nach außen hydrophil sind. Dies erhöht die Löslichkeit in Wasser und gleichzeitig können sie als Transporter für hydrophobe Substanzen fungieren. Die Cyclodextrine sind an der Oberfläche stark mit Hydroxygruppen funktionalisiert. Dies lässt leichte chemische Modifikationen zum Ändern der inneren und äußeren chemischen Eigenschaften der Kavität zu [117–119].

## 3.2. Gashydrate und Clathrathydrate

### 3.2.1. Historischer Überblick

Mit dem Beginn des neunzehnten Jahrhunderts wurden erstmals nachweislich Chlorgashydrate von Sir Humphrey Davy dargestellt [1]. In der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts wurden Untersuchungen besonders an Chlor, Brom

### 3.2. Gashydrate und Clathrathydrate

und Schwefeldioxid Gashydraten vorgenommen. Das Hauptinteresse bestand in der Beschreibung der Clathrate, wie z.B. den thermodynamischen Eigenschaften und der stöchiometrischen Zusammensetzung [120, 121].

Das Interesse an Clathratverbindungen wuchs stetig an, sodass gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts (um 1880) eine Reihe weiterer Gashydrate synthetisiert worden sind. So konnten die ersten reinen Kohlendioxidclathrate von Wroblewski 1883 dargestellt werden [122]. Besonderes hervorgetan hat sich Paul Villard, der in dem Zeitraum von 1886-1896 mehrere Clathrate dargestellt und zu dessen Beschreibung beigetragen hat. Darunter z.B. Methan, Ethin, Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Argon, Stickstoff uvm. [123, 124].

Das zwanzigste Jahrhundert war bekannt für die strukturelle Aufklärung, der guten Beschreibbarkeit der Thermodynamik und nicht zuletzt der Klärung dynamischer Eigenschaften der Clathrathydrate.

Bis in die 2000er konnte eine Verdopplung der publizierten Fachartikel je Dekade beobachtet werden [121]. Ein paar Schlüsselereignisse, die das wissenschaftliche Interesse geweckt haben, sollen hier vorgestellt werden. Eines dieser Ereignisse ist die Entdeckung der Problematik der Bildung von Methanclathraten in Pipelines. Diese Methanclathrate erste Mal beschrieben von Hammerschmidt 1934 [125] und hat bis heute ein anhaltendes wirtschaftliches Interesse. Einen weiteren Durchbruch in der strukturellen Aufklärung der Clathratstruktur, im besonderen des Strukturtyps SI und SII, leisteten die Arbeiten von Claussen [126–128] und von Stackelberg und Müller [21, 129–131] in den fünfziger Jahren.

Der thermodynamische Durchbruch gelang 1959 mit der Entwicklung des ersten statistischen Modells durch Waals und Platteeuw. Ein wichtiges Merkmal ist, dass es auf der Struktur der Gashydrate beruht [132]. Dieses Modell wurde von vielen Wissenschaftlergruppen erweitert und verbessert, sodass es heute eine Vielzahl von Programmpaketen zur vergleichsweise einfachen Anwendung gibt.

Mit der Entdeckung der Methanclathrate in der Natur durch Makogon und Ginsburg, welche dessen Erforschung in der geologischen Umwelt vorantrieben, begann zusätzlich ein wirtschaftliches Interesse an der Förderung und Erschließung an Tiefsee- und Permafrostböden als mögliche Energiequelle [121]. Ab den sechziger Jahren gab es eine Reihe von parallelen Entwicklungen, die bis heute anhalten. Neben den dynamischen Eigenschaften der Clathrathydrate, wie z.B. deren Wachstumsgeschwindigkeiten und Wachstumsinhibition, konnten durch molekular dynamische Simulationen ein Verständnis der Systeme auf molekularer Ebene gewonnen werden. Mit dem Aufkommen der Raman-, NMR- und X-Ray-Spektroskopie wurden immer mehr physikalisch-chemische Eigenschaften und Eigenarten entdeckt und erklärt. Einen guten Überblick über die Entwicklung der Clathrate geben die folgenden Übersichtsartikel [121, 133–135]

### 3. Grundlagen der Gashydrate

#### 3.2.2. Warum sind Clathrathydrate so interessant?

Clathrathydrate sind aus chemischer, physikalischer, ökonomischer und ökologischer Sicht sehr interessant und viel beforscht. Als Festkörperstrukturen zeigen sie z.B. gegenüber von gefrorenem Wasser höhere Wärmekapazitäten [15], um den Faktor vier kleinere Wärmeleitfähigkeiten als die von Eis [134] und deutlich andere Reorientierungszeiten und Diffusionssprunzeiten [134].

Parallel dazu stehen die ökonomischen Interessen, Methan aus Clathrathydraten zu gewinnen. Es wird geschätzt, dass  $0.2 \cdot 10^{15}$ – $120 \cdot 10^{15}$  m<sup>3</sup> Methan in Form von Gashydraten gespeichert ist [136]. Sie bilden sich in Wassertiefen von 300–800 m in Abhängigkeit der Bioverfügbarkeit von Methan, welches durch bakterielle Methanogenese gebildet wird [137, 138]. Die Methanclathrate bilden sich auch an der Erdoberflächen in Permafrostregionen, wie Sibirien und Alaska. Damit sind viele ökologische Risiken verbunden. Durch den anthropogenen Kohlenstoffdioxidausstoß, bedingt durch Verbrennungsprozesse und die dadurch resultierenden Klimaerveränderungen, tauen die Permafrostböden und die Weltmeere erwärmen sich. Die Methangashydrate schmelzen und es kommt zur Emmission von Methan. Dieses ist wiederum ein Treibhausgas, das den Prozess der Klimaerwärmung vorantreibt [135, 139].

Clathrathydrate haben für die ökonomischen Anwendungen eine große Bedeutung. Wichtige Beispiele sind die technische Trennung von Gasgemischen aus Kohlenstoffdioxid und Methan oder Wasserstoff [140, 141]. Besonders interessante Systeme sind Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten und Methan bzw. Kohlenstoffdioxid [142]. Diese fungieren ebenso wie einfache Salze (Natriumchlorid, Calciumdichlorid) als Inhibitoren für die Clathratbildung [143]. Durch höhere Druckbedingungen können die Clathrathydrate jedoch trotzdem unter Verdrängung bzw. Nichteinschluss der Ionen in das Clathratgitter gebildet werden. Diese Techniken wurden auch erprobt zur Wasserentsalzung [11–13].

Clathrathydrate können des Weiteren zur Speicherung von Gasen verwendet werden, besonders als Alternative zu Hochdruckspeichern. Häufig werden Wasserstoffclathrathydrate erwähnt, da sie ein verhältnismäßig hohes Speichervolumen bezogen auf die Masse des Trägers haben und Wasserstoff als Energieträger der Zukunft angesehen wird [144–146].

#### 3.2.3. Struktur der Clathrathydrate

Die Gashydrate sind eine spezielle Gruppe der Clathrate, deren Wirtsmolekül Wasser ist und deren Gäste eine Reihe von kleinen Molekülen sind. Diese bilden Festkörperstrukturen aus mit einer nichtstöchiometrischen Anzahl an Gästen. Die Besetzung der Käfige hängt von der Größe der Kavitäten und den Bildungsbedingungen ab. Generell zeigt sich der Trend, dass sich die Clathratstrukturen besonders einfach bilden (niedrigeren Drücken und höheren Temperaturen), wenn der Kavitätsradius ähnlich dem Moleküldurchmesser des Gastmoleküls ist.

### 3.2. Gashydrate und Clathrathydrate

Gashydrate kristallisieren in verschiedenen Strukturtypen aus, wobei drei von ihnen eine besonders hohe Häufigkeit aufweisen. Dies sind die Strukturtypen SI, SII und SH. Die ersten beiden Strukturtypen wurden von von Stackelberg erstmals im Zeitraum von 1949-54 beschrieben [21, 129, 131]. Umfänglichere Studien zur Struktur und den möglichen Gittertypen wurde von Jeffrey et al. durchgeführt [147–149]. Postuliert wurde dabei Netzwerk- und Käfigstrukturen von Clathrathydraten, wovon ein Teil heute experimentell nachgewiesen werden konnten [150]. Der Strukturtyp SH konnte erstmals von Ripmeester 1987 nachgewiesen werden [151]. Dieser Strukturtyp war einer der ersten, der nicht unter den vorhergesagten Strukturtypen von Jeffrey fiel und ein hexagonales Gitter aufweist. Im Nachfolgenden werden die drei Strukturtypen und ihre Besonderheiten in Kürze dargestellt, wichtige Größen finden sich in Tabelle 3.2.

#### Strukturtyp SI

Der Strukturtyp SI gehört zu den häufigsten Vertretern in den natürlich vorkommenden Clathraten. Die Elementarzelle umfasst 46 Wassermoleküle und zwei unterschiedlich große Kavitäten. Die kleinere Kavität ist ein pentagonale Dodekaeder. Dieser Käfigtyp ist in der Elementarzelle zweimal vorhanden und hat einen mittleren Käfigdurchmesser von 3.95 Å. Der zweite Käfigtyp ist ein Tetraikaidekaeder, dieser besteht aus 12 pentagonalen und 2 hexagonalen Grenzflächen. Dieser größere Käfigtyp ist sechsmal in der Elementarzelle vorhanden. Sein mittlerer Käfigdurchmesser beträgt 4.33 Å [133]. In der Clathratchemie hat sich eine Potenzschreibweise eingebürgert, wobei die Basis die Art der Fläche und der Exponent die Anzahl an Flächen in dem Polyeder wiedergibt. Der Dodekaeder und der Tetraikaidekaeder haben dann die folgenden Abkürzungen:  $5^{12}$  und  $5^{12}6^2$ .

Der  $5^{12}6^2$ -Käfig ist der einzige Käfig aus dem Strukturtyp SI und SII der ellipsoid ist. Er zeigt Schwankungen für die verschiedenen Sauerstoff-Käfigschwerpunktsabstände von knapp 14 %. Die höhersymmetrischen (kugelartigen) Käfige, wie der  $5^{12}$  und der  $5^{12}6^4$ , unterscheiden sich in ihren Abständen um lediglich 5 % [121]. Stabförmige Moleküle können diesen Käfig häufig besser ausfüllen und bilden in Abhängigkeit des Moleküldurchmessers den Strukturtyp SI. Der wichtigste Vertreter der linearen Moleküle im Strukturtyp SI ist das Kohlenstoffdioxid.

Weitere Gastmoleküle die diesen Käfig besetzen sind Methan, Xenon, Schwefelwasserstoff, Ethan uvm..

#### Strukturtyp SII

Der Strukturtyp SII zeichnet sich durch eine größere Anzahl an kleinen  $5^{12}$ -Käfigen aus. Das Verhältnis zwischen dem kleinen  $5^{12}$ -Käfig und dem großen  $5^{12}6^4$ -Käfig beträgt 2:1 (stöchiometrisch in der Elementarzelle von 16:8). Die Elementarzelle beinhaltet 136 Wassermoleküle und bildet ein kubisches Gitter mit einer Gitterkonstante von 17.3 Å aus.

### 3. Grundlagen der Gashydrate

Bevorzugte Gäste sind z.B. Argon, Krypton, Tetrahydrofuran (THF), Propan und Stickstoff. Kleine Gäste wie Stickstoff, Argon und Krypton werden besonders gut im  $5^{12}$ -Käfig stabilisiert und bilden aufgrund der Kavitätsverhältnisse der Käfigtypen den Strukturtyp SII aus. Für Clathrate wie Kohlenstoffdioxid- und Methanclathrate wird durch die Veränderung der Druck- und Temperaturbedingungen ein Übergang zwischen den Strukturtypen beobachtet [24, 152].

Der direkte Vergleich der großen Käfige aus dem Strukturtyp SI und SII zeigt, dass der große  $5^{12}6^4$ -Käfig, auch Hexakaidekaeder genannt, mit der Wasserkordinationszahl von 28 die größere Kavität ausbildet, vergleiche Tabelle 3.2. Im  $5^{12}6^4$ -Käfig bilden die hexagonalen Grenzflächen eine tetraedrische Anordnung zueinander und besitzen die höchste Kugelsymmetrie aller Käfige.

#### Strukturtyp SH

Der Strukturtyp SH ist nach seiner hexagonalen Elementarzelle benannt. Die Elementarzelle beinhaltet 34 Wassermoleküle mit insgesamt drei verschiedenen Käfigtypen. Zum einen den kleinen  $5^{12}$ -Käfig, den mittleren  $4^35^66^3$ -Käfig, der eine ähnliche Ausdehnung hat wie der  $5^{12}$ -Käfig, und den sehr großen  $5^{12}6^8$ -Käfig, in dem große Moleküle mit mittleren Molekülradien von  $>7.3 \text{ \AA}$  Platz finden.

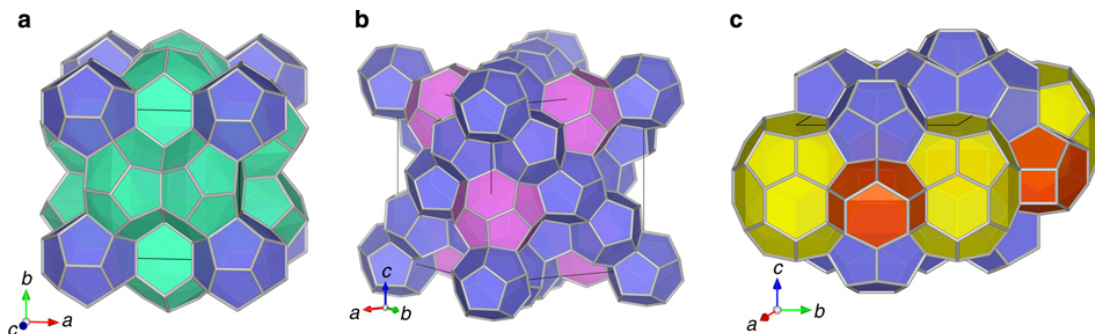
Der irreguläre Dodekaeder ( $4^35^66^3$ -Käfig) zeigt durch seine drei quadratischen Flächen eine hohe Spannung des Wassergerüsts. Dies könnte die langsame Bildungsrate des Strukturtyps SH erklären [121]. Der verhältnismäßig große  $5^{12}6^8$ -Käfig hat aufgrund seiner großen Anzahl hexagonaler Flächen einen um fast  $1 \text{ \AA}$  größeren mittleren Käfigradius hat. Dieser enorme Käfigradius ist in der Lage Moleküle mit Molekülradien von  $>7.3 \text{ \AA}$  zu stabilisieren. Darüber hinaus zeigt sich, dass durch Gasgemische kleiner Gastmoleküle die SH Struktur einfacher gebildet werden kann [154, 155].

Wichtige Vertreter in dem Strukturtyp SH sind Methylcyclopentan, Ethylcyclopentan, Adamantan, 2-Methylbutan uvm..

Strukturtyp	SI		SII		SH		
Käfig	Klein	Groß	Klein	Groß	Klein	Mittel	Groß
Abkürzung	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Kavitätenanzahl	2	6	16	8	3	2	1
Mittler Radius	3.95	4.33	3.91	4.71	3.94	4.04	5.79
Radienverhältnis	3.4	14.4	5.5	1.73	4.0	8.5	15.1
Koord. Zahl	20	24	20	28	20	20	36

**Tabelle 3.2.:** In dieser Tabelle sind Beispiele für die drei Strukturtypen von Clathraten dargestellt. Die Käfige sind in ihren Strukturtypen nach ihrem Kavitätsradius sortiert. In Anlehnung an [121].





**Abbildung 3.1.:** In dieser Grafik sind die drei Elementarzellen dargestellt. Dabei ist a) SI, b) SII und c) SH. Der  $5^{12}$ -Käfig ist blau, der  $5^{12}6^2$ -Käfig ist grün, der  $5^{12}6^4$ -Käfig ist rosa, der  $5^{12}6^8$ -Käfig ist gelb und der  $4^35^66^3$ -Käfig ist rot. Entnommen aus [153]

### 3.2.4. Bildung von Strukturtypen in Abhängigkeit des Gastes

Die Bildung von verschiedenen Strukturtypen hängt von unterschiedlichen Parametern ab. Zum einen von der chemischen Natur der Gastmoleküle und damit verbunden dem Lösungsverhalten der Gastmoleküle in der Wassermatrix und daraus resultierende Einschränkungen der Beweglichkeit, besonders der Rotationsbewegung in bestimmten Kavitäten. So zeigten Udachin et al. und Kirchner et al. für Methan, Ethan, Propan und andere Gäste, dass die Abweichung vom Käfigmittelpunkt eine Funktion des Gastradius und der Kavität ist, in dem der Gast eingeschlossen wird [156, 157].

Zum anderen ist die Bildung abhängig von der Molekülgröße bzw. dem Van-der-Waals-Radius. Liegt dieser im Bereich von 3.5–7.0 Å bilden sich die Strukturtypen SI und SII aus. Ist der Radius jedoch größer (im Bereich von 7.0–9.0 Å), so bildet sich bevorzugt der Strukturtyp SH aus. Davidson führte in seinem Übersichtsartikel von 1973 nochmals die Wichtigkeit nicht nur der Van-der-Waals-Radius auf sondern betonte zusätzlich, dass das Verhältnis zwischen dem Molekülradius und dem Kavitätsradius zusätzlich entscheidend für die Struktur sei [158]. In der beispielhaften Betrachtung von Methan werden für den kleinen  $5^{12}$ -Käfig und  $5^{12}6^2$ -Käfig im Strukturtyp SI die Radienverhältnisse von 0.86 und 0.74 erhalten. Im Vergleich mit dem Strukturtyp SII werden für den  $5^{12}$ -Käfig und  $5^{12}6^4$ -Käfig Radienverhältnisse von 0.87 und 0.66 erhalten. Werden diese Verhältnisse mit der Anzahl der Wassermoleküle und der Zahl der Käfige in den beiden verschiedenen Elementarzellen gewichtet, so wird eine mittlere Radiusfüllung von SI und SII von 0.77 und 0.80 erhalten. Als alleiniges Kriterium kann der mittlere Radius jedoch nicht verwendet werden, da dieser den Strukturtyp SII vorhersagen würde.

Eine bessere Vorhersage des Strukturtyps wird durch thermodynamische Größen erzielt. In der Betrachtung der Dissoziationsenthalpien zeigt sich, dass diese besonders abhängig von dem Wasserstoffbrückennetzwerk und der Besetzungszahl der Käfige sind. Die Dissoziationsenthalpien haben eine geringe Abhängigkeit

### 3. Grundlagen der Gashydrate

von dem Gastmolekül. Bei grober Betrachtung scheint jedoch nur das ausgefüllte Volumen des Gastmoleküls einen Einfluss zu haben. So zeigen ähnlich große Gastmoleküle ähnliche Dissoziationsenthalpien. Zum Vergleich haben Ethan und Kohlenstoffdioxid bei 273 K eine Dissoziationsenthalpie von  $\Delta H_d^{C_2H_6} = 71 \text{ kJ/mol}$  [20] und  $\Delta H_d^{CO_2} = 65 \text{ kJ/mol}$  [159]. Die Dissoziationsenthalpien von Kohlenstoffdioxid zeigen in den Literaturwerten stark streuende Werte von  $\pm 15 \text{ kJ/mol}$ . Dies ist auf die Reaktionsführung und die unbekannte Stöchiometrie des Clathrathydrates zurückzuführen. Für Methan hingegen liegen die Dissoziationsenthalpien im niedrigeren Bereich von  $\Delta H_d^{CH_4} = 55 \text{ kJ/mol}$  [160, 161] bei 273 K und einem Methan-zu-Wasserverhältnis von 1:6.

Eine Dissoziationsenthalpie von  $\Delta H_d^{H_2} = 11.42 \text{ kJ/mol}$  je mol Wasserstoffmolekül wird für Wasserstoffgashydrate ermittelt. Wird als zusätzlicher Promoter Tetrahydrofuran (THF) eingesetzt, so steigt die Dissoziationsenthalpie auf  $\Delta H_d^{H_2} = 137 \text{ kJ/mol}$  je mol Wasserstoffmolekül [55, 162].

Die Strukturtypen bzw. die Phasen können durch das Verschieben der Drücke in extreme Bereiche von 0.1–1 GPa (1–10 kbar) umgewandelt werden. So zeigt z.B. Methan im Bereich von  $< 0.12 \text{ GPa}$  die Bildung des Strukturtyps SI, ab Drücken von 0.12–0.63 GPa wandelt sich die SI Phase in die SII Phase um. Ab 0.63–3 GPa bildet sich die SH-Phase aus. Steigt der Druck über 3 GPa so zerfällt das System in festes Methan und die Ice-VII Phase [163]. Kleine Gastmoleküle die im Bereich der Van-der-Waals-Radien unter  $< 4 \text{ \AA}$  liegen, zeigen bei Drücken von 0.03–0.2 GPa eine Mehrfachbesetzung der großen Kavitäten. Dies konnte von Kuhs et al. für Stickstoff gezeigt werden [152, 164].

Gasgastgemische zeigen in der Bildung von verschiedenen Strukturtypen ein sehr unterschiedliches Verhalten. So ist seit langem bekannt, dass das Methan-Kohlenstoffdioxid Gemisch den Strukturtyp SI ausbildet, wobei die reinen Gashydrate auch den Typ SI bilden. Wenn die Gastmoleküle nur eine bestimmte Kavität besetzen können, wie z.B. das Ethan im Typ SI nur den  $5^{12}6^2$ -Käfig besetzt und mit Gästen gemischt wird, die den kleinen  $5^{12}$ -Käfig zur Stabilisierung bevorzugen, kommt es häufig zur Strukturtypsumwandlung. Das prominenteste Beispiele ist die Mischung von Methan und Ethan. Beide Gase sind Bildner des Strukturtyps SI, zusammen bevorzugen diese jedoch den Strukturtyp SII [165]. Die große Zahl an Kombinationsmöglichkeiten verschiedener Gäste zeigt, dass der Übergang von verschiedenen Strukturtypen nicht einfach zu charakterisieren ist. Für die Mehrheit der Systeme können die Gäste in drei verschiedene Fälle eingeteilt werden. Fall a) die Gäste die den  $5^{12}$ -Käfig besetzen können, Fall b) die Gäste die bevorzugt oder nur den  $5^{12}6^4$ -Käfig besetzen können und Fall c) Gäste die keinen der erstgenannten Käfige besetzen können. Daraus ergeben sich folgende Strukturbildungsmöglichkeiten: Ia+Ib  $\rightarrow$  SI oder SII, Ia+IIb  $\rightarrow$  SII, Ia oder IIa + IIc  $\rightarrow$  SII und Ia oder IIa + Hc  $\rightarrow$  SH [121].

### 3.2. Gashydrate und Clathrathydrate

	Radius Gast	Koord. Zahl	Besetzter Käfig	
2Å	2.28Å	He	$< 5^{2/3} \text{ H}_2\text{O}$	$p > 1 \text{ GPa}$ 263-283 K
	2.72Å	H <sub>2</sub>		
3Å	2.97Å	Ne		
			SII: $5^{12} + 5^{12}6^4$	
4Å	3.80Å	Ar	$5^{2/3} \text{ H}_2\text{O}$	$p < 1 \text{ GPa}$ 263-283 K
	4.00Å	Kr		
	4.10Å	N <sub>2</sub>		
	4.20Å	O <sub>2</sub>		
	4.36Å	CH <sub>4</sub>		
	4.58Å	H <sub>2</sub> S Xe	$5^{3/4} \text{ H}_2\text{O}$	
5Å	5.12Å	CO <sub>2</sub>		
			SI: $5^{12} + 5^{12}6^2$	
	5.50Å	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$7^{2/3} \text{ H}_2\text{O}$	
	5.80Å	c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		
			SI: $5^{12}$	
6Å	6.10Å	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O	17 H <sub>2</sub> O	
	6.28Å	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		
	6.50Å	iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		
			SII: $5^{12}6^4$	
7Å	7.1Å	k-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	36 H <sub>2</sub> O	
8Å	7.98Å	Isoamylalc.	SH: $5^{12}6^8$	

**Abbildung 3.2.:** Dargestellt ist die Bildung von den Strukturtypen SI, SII in Abhängigkeit der Molekülradien für reine Gastmoleküle. Für den Strukturtyp SH gilt im Allgemeinen, dass diese zusätzliche Hilfgase wie Methan und Xenon zur Bildung der Festkörperstruktur benötigen. Erweitert und in Anlehnung an [121].

#### 3.2.5. Gastbesetzungszahlen von CH<sub>4</sub>-, CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Gashydraten

Die Besetzungszahlen der Käfige sind vom großem wissenschaftlichen Interesse. Viele physikalische Eigenschaften werden durch die Besetzungszahlen bestimmt, z.B. die Dissoziationsenthalpie. Die Besetzungszahlen sind von unterschiedlichen Parametern abhängig. Es zeigt sich, dass für bestimmte Clathrathydrate die Besetzungszahl von den Druck und Temperatur, der Bildungsgeschwindigkeit und von den Gaslöslichkeiten bei der Bildung abhängt [166, 167].

##### Besetzungszahlen im Strukturtyp SI von CH<sub>4</sub>

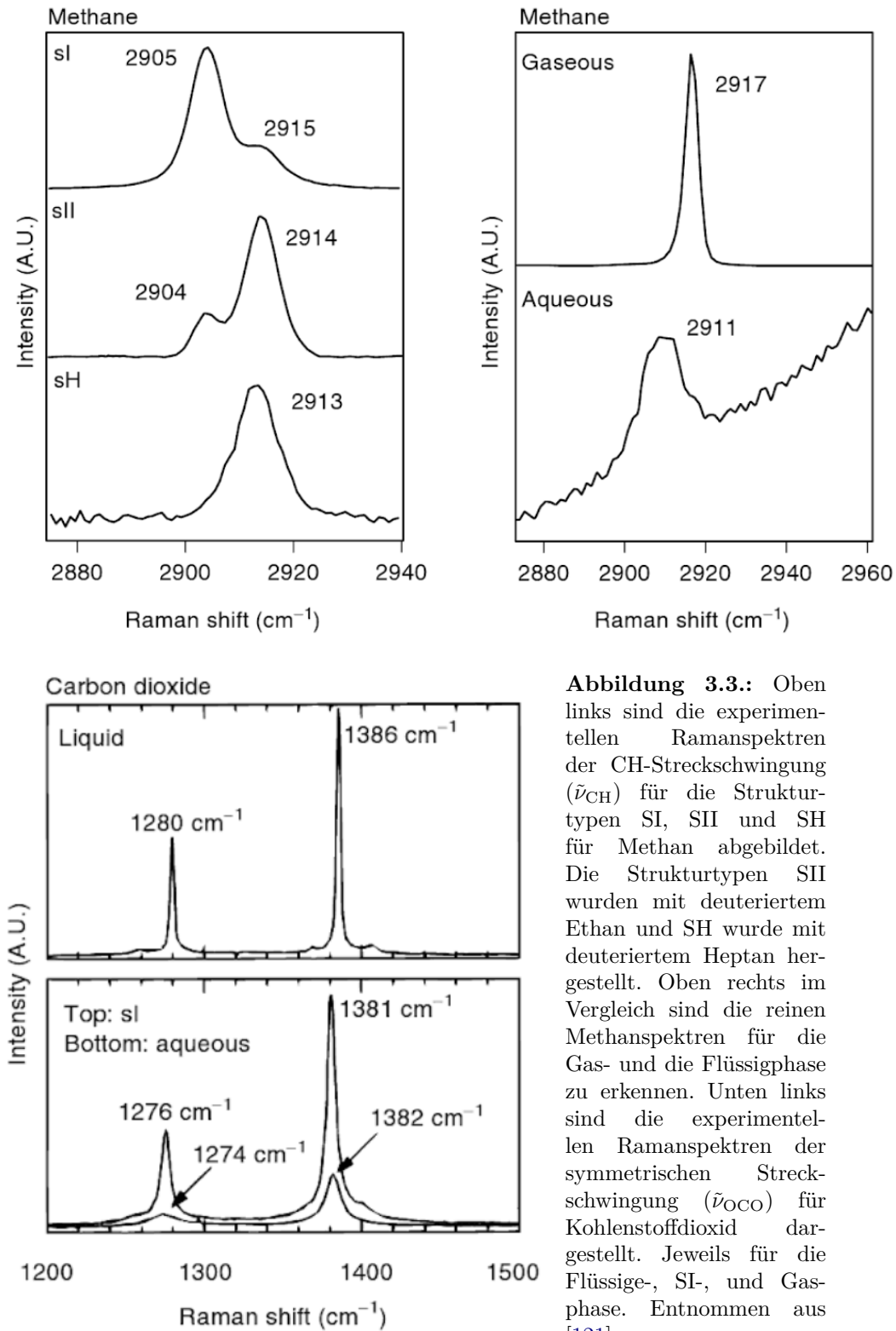
Glew bestimmte 1961 mittels thermodynamischer Methoden die Hydratationszahl auf  $5.77 \pm 0.12$  bei 273 K unter Gleichgewichtsbedingungen. Das entspricht einer Gesamtbesetzung aller Käfige von 99.7 % [19]. Weitere thermodynamische Messungen von Handa et al. und Galloway et al. kamen jeweils unabhängig voneinander auf Hydratationszahlen von 6.00 für 273 K unter Gleichgewichtsbedingungen. Dies entspricht einer Besetzung von 95 % aller Käfige [20, 168].

Die ramanspektroskopische Analyse von Sum et al. zeigte, dass die 5<sup>12</sup> und 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfige spektroskopisch unterscheidbar sind. Dabei sind die symmetrischen Streckschwingungen  $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$  des kleinen Käfigs um 10 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen verschoben. Bei 273 K werden für den 5<sup>12</sup>-Käfig 2915 cm<sup>-1</sup> und 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig 2905 cm<sup>-1</sup> erhalten. Die Zuordnung der Spektren erfolgt dabei über die Intensitätsverhältnisse. Diese liegen annähernd bei 1:3, was dem Besetzungszahlverhältnis zwischen dem kleinen und großen Käfig im Strukturtyp SI entspricht. Die daraus berechneten Besetzungszahlen ergeben sich bei 273 K zu  $\theta_{\text{L}} = 0.974$  und  $\theta_{\text{S}} = 0.876$ . Die Hydratationszahl ist 6.02 und entspricht einer Gesamtbesetzung von 95 % [169]. Diese Ergebnisse konnten mehrfach bestätigt werden [23, 24].

Die erste NMR-Studie zur Bestimmung der Besetzungszahlen wurde mittels Cross-Polarisation/Magic Angle Spinning <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H<sub>4</sub>-NMR vollführt. Es gelang, wie bei der Ramanspektroskopie, eine Zuordnung der erhaltenen chemischen Verschiebungen zu den verschiedenen Käfigtypen von -5.21 und 2.84 ppm für den großen 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> und kleinen 5<sup>12</sup>-Käfig bei 193 K. Die daraus erhaltenen Besetzungszahlen für die beiden Käfige sind  $\theta_{\text{L}} = 0.97$  und  $\theta_{\text{S}} = 0.89$ . Die Gesamthydratationszahl beträgt 6.05 und zeigt gute Übereinstimmungen zu den vorangegangenen Experimenten [25, 26].

Neutronenbeugungsexperimente von Gutt et al. zeigen eine Besetzung von 100 % beider Käfige, wohingegen Synchrotron-X-Ray-Spektroskopie ein ähnliches Besetzungszahlverhältnis ergibt, wie die vorangegangenen Arbeiten mit  $\theta_{\text{L}} = 99.6 \%$  und  $\theta_{\text{S}} = 85.8 \%$  bei 271 K und 3.5 MPa. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Druck die Besetzungszahl des kleinen 5<sup>12</sup>-Käfigs zunimmt [170].

### 3.2. Gashydrate und Clathrathydrate



**Abbildung 3.3.:** Oben links sind die experimentellen Ramanspektren der  $\text{CH}$ -Streckschwingung ( $\tilde{\nu}_{CH}$ ) für die Strukturtypen SI, SII und SH für Methan abgebildet. Die Strukturtypen SII wurden mit deuteriertem Ethan und SH wurde mit deuteriertem Heptan hergestellt. Oben rechts im Vergleich sind die reinen Methanspektren für die Gas- und die Flüssigphase zu erkennen. Unten links sind die experimentellen Ramanspektren der symmetrischen Streckschwingung ( $\tilde{\nu}_{OCO}$ ) für Kohlenstoffdioxid dargestellt. Jeweils für die Flüssige-, SI-, und Gasphase. Entnommen aus [121]

### 3. Grundlagen der Gashydrate

#### Besetzungszahlen im Strukturtyp SI von CO<sub>2</sub>

Erste Untersuchungen zur Besetzung von Kohlenstoffdioxid im Strukturtyp SI vollführte Claussen erstmals 1951. Er bestimmte eine Reihe von Hydratationszahlen von verschiedenen leichten Gasen. Die Hydratationszahl von Kohlenstoffdioxid im Strukturtyp SI ergab sich zu  $n = 6$ , dies bedeutet eine Gesamtbesetzung von 95 % [126].

Ramanspektroskopische Untersuchungen von Sum et al. und Murphy et al. zeigen keinen Doppelpack und schließen auf nur eine spezifische chemische Umgebung, im Gegensatz zu den Spektren von Methanhydrat, vgl. Abbildung 3.3. Daraus kann geschlossen werden, dass ggf. Kohlenstoffdioxid nicht die kleinen Kavitäten im Strukturtyp SI besetzt [169, 171]. Zur Berechnung der Besetzungszahl wird die Intensität des Wassersignals zu der Intensität des Kohlenstoffs ins Verhältnis gesetzt. Daraus wird für eine Temperatur von 276.2 K und einem Druck von 3.93 MPa eine Hydratationszahl von  $n = 7.24$  erhalten, was der Besetzung des großen 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfigs entsprechen würde [172]. Diese Werte liegen deutlich höher als bei anderen Experimentatoren, was nicht zuletzt an der Tatsache liegt, dass die Wirkungsquerschnitte und die Quadrate der Polarisierbarkeitsänderungen aller Spezies bekannt sein müssen [173].

FT-IR Untersuchungen der asymmetrischen Streckschwingung des Kohlenstoffdioxids ergaben in der Mischung mit Ethylenoxid, dass auch der kleine 5<sup>12</sup>-Käfig bis zu 100 % besetzt werden kann [22]. Spätere ATR-IR Untersuchungen zeigten für reine Kohlenstoffdioxidclathrate eine Schulterbande mit einem kleinen Peak bei 2743 cm<sup>-1</sup> und einem größeren Peak bei 2336 cm<sup>-1</sup>. Diese können durch die Arbeit [22] dem kleinen und großen Käfig zugeordnet werden. Die daraus berechnete Hydratationszahl ergibt  $n = 6.04$  mit den Besetzungszahlen für den Käfig von  $\theta_L = 1.0$  und  $\theta_S = 0.81$  bei 253 K [174].

Cross-Polarisation <sup>13</sup>C-NMR zeigt auch für Kohlenstoffdioxid eine Unterscheidungsmöglichkeit der Kavitäten auf. Die daraus indirekt gewonnene Hydratationszahl ergibt sich zu  $n = 7.0$  [175]. Eine Studie von 2004 zeigt, dass die Cross-Polarisation <sup>13</sup>C-NMR zur Charakterisierung von Mischungen von Stickstoff und Kohlenstoffdioxid geeignet sind. Darüber hinaus konnte diese Arbeit zeigen, dass mit steigender Kohlenstoffdioxidkonzentration im Synthesegas die Besetzung des kleinen Käfigs erhöht wird [176]. Bei sehr hohen Drücken von 8.1 MPa und einer Temperatur von 274.15 K konnte mittels NMR gezeigt werden, dass in der Mischung mit Wasserstoffmolekülen der große Käfig zu 100 % und der kleine Käfig zu 93 % mit Kohlenstoffdioxid gefüllt ist. Der kleine Käfig wird mit 13 % Wasserstoffgas beladen [177]. Yang et al. veröffentlichten einen Übersichtsartikel über bildgebende NMR-Verfahren zur Beladungsbestimmung von Gastmolekülen in Käfigen und zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften der Gashydrate [178].

Frühe Pulverdiffraktometrische (PXRD) Untersuchungen weisen eine annähernde Vollbesetzung der Elementarzelle auf, von 100 % für den großen und 99 %

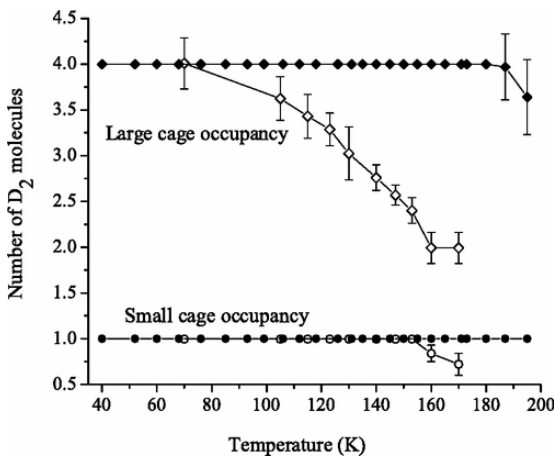


für den kleinen Käfig bei 198 K und 0.1 MPa [179]. Andere Beobachtungen mittels Neutronenstreuexperimenten zeigten eine Besetzung der großen Käfige von  $>95\%$  und eine Besetzung der kleinen Käfige zwischen 60–80 % im Bildungstemperaturbereich von 272–278 K und bei einem Druck von 6.2 MPa [180]. Folgeuntersuchungen mittels PXRD von Takeya et al. zeigen, dass 99 % des großen  $5^{12}6^2$ - und 69 % des kleinen  $5^{12}$ -Käfigs mit Kohlenstoffdioxid besetzt sind [181].

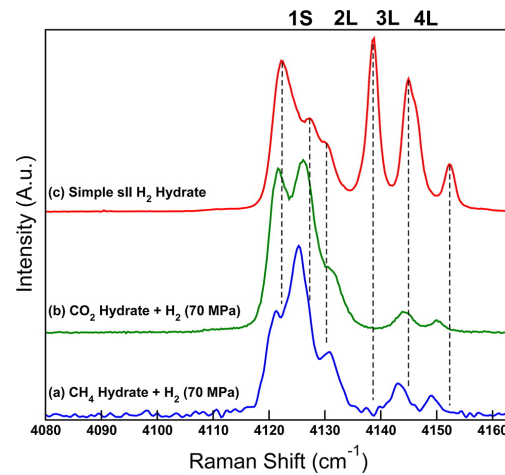
### Besetzungszahlen im Strukturtyp SII von $H_2$

Die erste Synthese eines reinen Wasserstoffgashydrates erfolgte bei einem Synthesedruck von 0.18–0.22 GPa und einer Temperatur von 249 K. Anschließend wurden mittels energiedispersiver Röntgendiffraktometrie, Pulverneutronendiffraktometrie, Raman- und IR-Spektroskopie die Proben untersucht. Mao et al. kamen zum Ergebnis, dass der große  $5^{12}6^4$ -Käfig mit bis zu vier Wasserstoffmolekülen und der kleine  $5^{12}$ -Käfig mit bis zu zwei Wasserstoffmolekülen besetzt ist. Dies würde einer Hydratationszahl von  $n = 2.125$  entsprechen [182, 183].

Weiterführende Neutronenstreuexperimente von Lokshin et al. zeigten in einem Temperaturbereich von 40–200 K und einem Druck von 0.14 bis 0.22 GPa ein reversibles Einlagerungsverhalten von Wasserstoffmolekülen. Für Wasserstoffmoleküle wird allerdings nur eine Einfachbesetzung des kleinen  $5^{12}$ -Käfig über den gesamten Temperatur- und Druckbereich beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt die Besetzung des großen  $5^{12}6^4$ -Käfigs eine Druckabhängigkeit über den Tem-



**Abbildung 3.4.:** Die ausgefüllten Symbole zeigen die Besetzung der Käfige bei 0.22 GPa und die leeren Symbole bei 0.14 GPa über den gezeigten Temperaturbereich. Die Diamanten stehen für den  $5^{12}6^4$ -Käfig und die Kreise stehen für die Besetzung des  $5^{12}$ -Käfig. Entnommen aus [56].



**Abbildung 3.5.:** Gezeigt ist das a) Mischungsspektrum von Methan und Wasserstoffmolekülen, b) Spektrum von Wasserstoffmolekülen in der Mischung mit Kohlenstoffdioxid und c) zeigt das reine Wasserstoffmolekülspektrum. Dargestellt sind Peaks die den Besetzungszahlen zugeordnet sind. Entnommen aus [59].

### 3. Grundlagen der Gashydrate

peraturbereich. Die Besetzung sinkt von vier auf zwei Moleküle Wasserstoff für kleine Drücke und bleibt konstant bei vier Wasserstoffmolekülen für große Drücke, vergleiche Abbildung 3.4 [56].

In einer sehr umfangreichen Untersuchung aus dem Jahr 2009 wurden Besetzungszahlen mittels Raman-Spektroskopie bestimmt. Um den Einfluss von Druck und Temperatur auf die Besetzungszahl zu untersuchen, wurden Zyklen aus Aufheizen und Abkühlen der Probe im Temperaturbereich von 250–76 K und im Druckbereich von 200–0.1 MPa. Im Gegensatz zu den Ramanspektren von Methan und Kohlenstoffdioxid, die für jeden besetzten Käfig eine einzelne bzw. eine nichtunterscheidbare spektrale Signatur haben, besitzen die Wasserstoffmolekülclathrate ein diverses Spektrum, das mehrere Beiträge besitzt und sich über  $37\text{ cm}^{-1}$  erstreckt. Es findet sich für jeden Käfig ein Doppelpeak, der sich aus dem Ortho- und Parawasserstoffbeitrag zusammensetzt. Daraus lässt sich ableiten, dass der kleine Käfig einfach und der große Käfig je nach Bildungsbedingungen zwei- bis vierfach besetzt ist [53]. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Bei näheren Untersuchungen des Ortho/Parawasserstoffverhältnisses kamen Zaghoul et al. zum Schluss, dass nur 22 % der großen Käfige mit vier Wasserstoffmolekülen besetzt sein sollen [57].

Ramanstudien von Wasserstoffmolekülen in der Mischung mit Stickstoff weisen darauf hin, dass der kleine Käfig auch doppelt besetzt werden kann. Dabei wird eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen beobachtet. Der Ortho/Parapeak des Wasserstoffs wird bei  $4153$  und  $4159\text{ cm}^{-1}$  beobachtet [58]. Dieser Sachverhalt wird durch DFT-Rechnungen und MD-Simulationen unterstützt [184, 185]. Mischungen von Wasserstoff mit Methan und Kohlenstoffdioxid bilden den Strukturtyp SI und zeigen keine doppelte Besetzung des kleinen  $5^{12}$ -Käfig und eine Zweifachbesetzung des größeren Käfigs  $5^{12}6^2$ , vergleiche Abbildung 3.5 [59].



## 4. Methodik dieser Arbeit

Das Kapitel ist in zwei Teile geteilt. Der erste Teil beschreibt die Methodik, die benötigt wird um die Rechnungen die an den Modellclathraten durchgeführt wurden, auszuwerten. Es wird erläutert warum bestimmte Methoden besonders geeignet sind Clathrate zu berechnen. Der zweite Teil beschäftigt sich vorwiegend mit den verschiedenen Modellclathraten sowie deren Struktur und Nomenklatur.

### 4.1. Allgemeine Vorgehensweise

#### 4.1.1. Berechnung der Grundzustandsenergie

Das Herzstück dieser Arbeit sind die Berechnungen der Grundzustandsenergien und die daraus gewonnenen Eigenschaften, wie die Wechselwirkungsenergien, berechneten Ramanspektren und freie Enthalpien (Gibbs-Energien). Die Grundzustandsenergien wurden in dieser Arbeit vorwiegend aus DFT- und Hybridrechnungen erhalten. Die DFT- und Hybridrechnungen und die Berechnung der Ramanspektren und freien Enthalpien wurden mit dem Programmpaket Gaussian09 Revision c.01 und d.01 ausgeführt [186]. Zur Verwaltung der Datenstrukturen und Auswertungscoordination wurden vorwiegend Bash-Shellscripte (Version 4.3.48-1) verwendet. Darüber hinaus wurde das Programmpaket Octave 4.0.0 und GCC-Programm (Version 5.4.0) geschrieben, um bestimmte mathematische Auswertungen, wie der Berechnung des Punktvolumens der Käfige mit dem QHull Algorithmus und der Hüllkurven der Ramanspektren zu vollführen. Die grafische Aufarbeitung der Daten erfolgte mit dem Programmpaket GnuPlot 5.0 patchlevel 3.

Die Grundlagen der DFT-Rechnungen wurden in Abschnitt 2.2 behandelt. Die ersten Testrechnungen wurden mit sieben verschiedenen Funktionalen durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass mindestens aus jeder gängigen DFT-Familie ein Vertreter gewählt worden ist. Es ist für DFT-Rechnungen nicht immer zweckmäßig, das beste Funktional zu ermitteln und dieses zu verwenden. Deshalb wurde die Arbeitsweise der verschiedenen Austausch-Korrelations-Funktionalen begutachtet und deren Möglichkeiten ausgeschöpft. Des Weiteren wurden Vertreter gewählt, die in der theoretischen Chemie breite Anwendungsgebiete haben, wie z.B. das B3LYP-Funktional, das mit 80 % bis 2007 in allen DFT-Veröffentlichungen Verwendung fand. Das B3LYP-Funktional ist nicht immer die beste Wahl. Das B3LYP-Funktional berechnet durchschnittliche Ergebnisse [187].

#### 4. Methodik dieser Arbeit

Dieses Funktional hat sich jedoch durch seinen einfachen und breitgefächerten Anwendungsbereich durchgesetzt. Andere Funktionale sind besonders für ausgewählte Eigenschaftsberechnungen geeigneter, errechnen allerdings größere Fehler bei anderen Eigenschaften [188].

Als Vertreter der Standard-GGA- wurde das BLYP-Funktional [86, 87, 189] genutzt. Für die Vertreter der Hybridfunktionale wurde das sehr weit verbreitete B3LYP-Funktional [81, 87, 91, 92] und das M06-2x-Funktional [190] verwendet. Die vorletzte verwendete Gruppe sind die Meta-GGAs mit dem TPSS-Funktional als Vertreter [88]. Zusätzlich wurde als letzte Gruppe die Long-Range-korrigierten Funktionale gewählt mit den folgenden Funktionalen: CAM-B3LYP [191], LC-BLYP [192] und LC-wPBE [193, 194].

Neben der Wahl der Funktionale ist die Wahl des Basissatzes entscheidend für die Güte und den Erfolg der quantenchemischen Rechnungen. Ein limitierender Faktor für die Wahl des Basissatzes ist der zeitliche Rechenaufwand und die Arbeitsspeicherbelegung. Diese Eigenschaften hängen mit der Zahl der Basisfunktionen zusammen und sind für DFT-Methoden im Durchschnitt mit  $N^3$  skaliert [31]. Ein Basiskonzept dieser Arbeit ist der Vergleich zwischen verschiedenen Wasserkäfiggrößen und verschiedenen Gastbesetzungen in jenen. Dies birgt das Problem, dass der Basissatz nicht mit zu vielen Basisfunktionen pro Atom angesetzt werden kann, da der Arbeitsspeicher und die Rechenzeit des verwendeten Rechenclusters begrenzt sind.

Die B3LYP-Rechnungen, die den Großteil der Arbeit ausmachen, wurden mit dem Basissatz 6-31+G\* ausgeführt. Dieser ist ein splitt-valence-double- $\zeta$ -Pople-Basissatz mit Diffus- und Polarisierungsfunktionen auf allen schweren Atomen (alle Atome außer Wasserstoff). Der Basissatz ist geeignet für Routine-DFT-Rechnungen. Für DFT-Rechnungen, die zu akkuratere Ergebnisse führen sollen, werden Tripel- $\zeta$ -Basissätze vorgeschlagen, die schnell konvergieren um die Vorteile der Effizienz von DFT-Rechnungen zu nutzen [27, 28]. Der 6-31+G\*-Basissatz [195–198] wurde gewählt, da er auf der gesamten Bandbreite aller berechneten Modelle Anwendung finden konnte und sich für das B3LYP Modell als zeit- und kosteneffizient bewährt hat. Ein weiterer Grund, für die B3LYP-Methode einen Pople-Basissatz zu wählen, liegt in der Tatsache, dass diese Basissatzfamilie an diesen parametrisiert ist [81, 87, 91, 92, 199].

Für alle weiteren verwendeten DFT-Methoden wurde der von Weigend und Ahlrichs (häufig auch als Karlsruhe-Basissätze bezeichnet) entwickelte def2-QZVP-Basissatz angewendet. Dieser hat den Vorteil, dass er für alle Elemente H-Rn, mit Ausnahme der Actinoide und Lanthanoide, definiert ist. Insgesamt zeigt diese Basissatzfamilie eine sehr ähnliche Fehlergrößenordnung über alle Elemente, für die dieser Basissatz definiert ist [200]. Gewählt wurde dieser Basissatz, weil eine Vergleichbarkeit zu den parallel durchgeführten Arbeiten zu den sog. Salty Clathrates, also salzigen Clathraten, sichergestellt werden sollte. In den Arbeiten zu den salzigen Clathraten werden Ionen der Hauptgruppenelementen in Käfigstrukturen eingelagert, für welche die Pople-Basissätze nicht definiert sind. Gleichzeitig

zeigte die Arbeitsgruppe Frontera, dass der def2-QZVP-Basissatz, obwohl dieser Basissatz keine Diffusfunktionen besitzt, die zur Beschreibung nichtkovalenter Bindungen und für Anionen benötigt wird [201].

Zur Wahl der Methoden und Basissätze sei abschließend bemerkt, dass die DFT-Methoden keine universelle Antworten auf alle quantenchemischen Fragestellungen haben. Vielmehr zeigt sich, dass verschiedene Funktionale mit verschiedenen Basissätzen häufig nur bestimmte Eigenschaften beschreiben. Dies liegt begründet in den unterschiedlichsten Arten, die Austausch-Korrelations Wechselwirkungen zu beschreiben. Für diese Arbeit wurden vorwiegend die Eigenschaften, wie Wechselwirkung, Raman/IR-Spektren und freie Enthalpien berechnet. Das B3LYP-Funktional ist besonders geeignet, da es über einen breiten Bereich von Eigenschaften (besonders unter Einbeziehung von Dispersionskorrekturen) zwar nicht sehr gute, aber hinreichend gute Ergebnisse berechnet [187, 202]. In der Arbeit von Bryantsev et al. wird die Anwendbarkeit der B3LYP-Methode auf Wassercluster gezeigt [203].

##### 4.1.2. Supermolekularer Ansatz zur Korrektur der Wechselwirkungsenergien

Zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Molekülen, wie in diesem Fall zwischen dem Käfigbildner Wasser und den Gastmolekülen Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, wird der supermolekulare Ansatz verwendet. Die Gesamtwechselwirkung ergibt sich aus der Energie des Gesamt- oder auch Supermoleküls, subtrahiert um die Energien der Einzelbausteine.

$$\Delta E_{\text{WW}} = E_{\text{Gesamt}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) \quad (4.1)$$

Diese einfache Methode zur Bestimmung von Wechselwirkungen ist jedoch sehr fehleranfällig. Dies führt gelegentlich zur Fehlerkompensation zwischen den Monomeren und dem Supermolekül. Obwohl die Fehler für jede Rechnung mehrere 1000 kJ/mol betragen können, so die Wechselwirkungsenergien für van-der-Waals-Komplexe im Bereich von wenigen kJ/mol [95].

##### 4.1.3. Der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE)

Der Basissatz-Superpositionsfehler (auch Basissatz-Überlagerungsfehler) ist eine Fehlerquelle, die durch eine unvollständige Basis verursacht wird. Die Wechselwirkung wird gemeinhin über den supermolekularen Ansatz zwischen zwei Molekülen, bzw. Fragmenten berechnet. Die unvollständige Basis erzeugt den BSSE, weil das Supermolekül durch die Superposition der Basisfunktionen von Molekül A und B eine größere Variationsfreiheit besitzt. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Funktionen von Fragment A mit den Funktionen von Fragment B wechselseitig überlappen. Dadurch wird die Gesamtbasis weniger rigide und das Variationsprinzip senkt die Energie des Supermoleküls zusätzlich ab, da mehr Funktionen

#### 4. Methodik dieser Arbeit

für die Variation zur Verfügung stehen. Die Monomere hingegen werden mit ihrer spezifischen Basis A und B berechnet und sind gegenüber der Variation zu rigide. Die Energie der Fragmente fällt zu hoch aus.

Der BSSE fällt höher aus für Methoden, welche nichtlokale-Korrelationen berechnen und für Fragmente, die einen kleinen Abstand zueinander haben. Die Verwendung von Diffusfunktionen im Basissatz kann durch dessen so erhöhte Ausdehnung den BSSE begünstigen. Der Fehler kann minimiert werden, wenn große Basissätze verwendet werden. Zusätzlich kann der BSSE durch unterschiedliche Korrekturen minimiert werden. Die am häufigsten verwendete Korrektur ist die Counterpoise-Korrektur (counterpoise-correction, CP). Bei dieser Methode werden für das Fragment A zusätzlich alle Basisfunktionen von Fragment B als Geistorbitale mitberechnet und umgekehrt.

Für dieser Arbeit wurde beschlossen, den BSSE zu vernachlässigen, obwohl für das B3LYP-Funktional mit dem 6-31+G\* ein verhältnismäßig kleiner Basissatz eingesetzt wurde. Für alle weiteren Berechnungen wurde der große def2-TZVP Basissatz (vergleichbar mit 6-311+G\*\*) verwendet. Es zeigt sich, dass für Tripel- $\zeta$  Basissätze der BSSE nicht mehr umfänglich signifikant ist [204]. In vorangegangenen Testrechnungen konnte gezeigt werden, dass dieser für diese Systeme zwar relevant ist, da zwischen den Gitterbildnern und den Gästen vorwiegend die Dispersionswechselwirkungen eine übergeordnete Rolle spielen, die größeren Strukturmotive jedoch zu viel Zeit und Speicher benötigen [47].

##### 4.1.4. Strukturoptimierungsverfahren

Zur Berechnung chemischer und physikalischer Systeme ist es notwendig, die Energiehyperfläche (potential energy surface, PES) auf stationäre Punkte zu untersuchen. Diese geben Auskunft über Struktur und Kinetik, wenn die Strukturen auf Minima und Sattelpunkte optimiert werden. Zudem werden sie benötigt, um die harmonischen Schwingungsfrequenzen zu berechnen vgl. Abschnitt 4.1.5.

Unterschieden werden verschiedene Ansätze. Zum einen die Methoden der ersten Ableitung, dazu gehören z.B. die Algorithmen des steilsten Anstiegs [205]. Zum anderen gehören Algorithmen zu Methoden der Zweiten Ableitung, wie Newton-Raphson-Verfahren [206] und die rationalfunction optimization [205, 207]. Die letzte Gruppe berechnet das Produkt der Fehlervektoren und aus diesen die DIIS-Koeffizienten über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die daraus gewonnen Koeffizienten erzeugen in der Linearkombination die neuen Orte. Zu dieser Methode gehören z.B. folgende Algorithmen: Direct inversion of the Iterativ Subspace (DIIS) [208] und die in dieser Arbeit bevorzugte Variante des Geometry Optimization Using Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace (GEDIIS) [209].

Mit dem Newtonschen Verfahren können stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche gefunden werden. Der Startpunkt der meisten Algorithmen ist die

#### 4.1. Allgemeine Vorgehensweise

Energiehyperfläche über eine Taylorreihe zu nähern.

$$E(\mathbf{x}) = E_0 + g_0^T \Delta \mathbf{x} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^T \mathbf{H}_0 \Delta \mathbf{x} \quad (4.2)$$

Des Weiteren wird vom Gradienten der Taylorreihe gefordert, dass dieser an einem stationären Punkt Null wird:

$$g(\mathbf{x}) = g_0 \Delta \mathbf{x} + \mathbf{H}_0 \Delta \mathbf{x} = 0 \quad \text{mit} \quad \Delta \mathbf{x} = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_0 \quad (4.3)$$

wobei  $g_0$  und  $\mathbf{H}_0$  der jeweilige Gradient und die Hessematrix am Punkt  $\mathbf{x}_0$  ist. Die Lösung von Gleichung 4.3 ergibt die Schrittweite  $\Delta \mathbf{x}$  in der lokalen quadratischen Umgebung vom Startpunkt  $\mathbf{x}_0$  in Richtung des nächsten stationären Punktes abwärts auf der Energiehyperfläche [27].

Bei dem GEDIIS-Algorithmus wird der neue Vektor  $\mathbf{x}$  durch die Linearkombination aus dem vorhergehenden Schritt gewonnenen Vektoren  $\mathbf{x}_i$  berechnet. Die Koeffizienten werden analog zum DIIS-Algorithmus über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^N c_i \mathbf{x}_i \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^N c_i = 1 \quad (4.4)$$

Die Koeffizienten minimieren nun die Energie der neuen Struktur  $\mathbf{x}$ . Die neue Energie der neuen Struktur wird wieder als Taylorreihe der PES angesetzt und bis zum linearen Glied entwickelt, vergleiche Gleichung 4.2. Durch Einsetzen der Beziehung 4.4 wird folgende Arbeitsgleichung erhalten,

$$E(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N c_i E(\mathbf{x}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N c_i c_j (\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_j)(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \quad (4.5)$$

Dies führt nicht zwangsläufig zur Minimumsstruktur  $\mathbf{x}$ , die Abweichung bis zur Minimumsstruktur kann allerdings über einen Newtonschritt zweiter Ordnung genähert werden [209].

Alle Optimierungen wurden mit dem GEDIIS-Algorithmus durchgeführt. Dazu wurden im Allgemeinen redundant interne Koordinaten (redundant internal coordinates, RIC) verwendet. Die RIC arbeiten für Optimierungsprozesse besonders effizient [28, 206]. Konnte die Konvergenz der Strukturen nicht erreicht werden, wurden unterschiedliche Lösungsansätze ausprobiert. Zum einen wurden von diesen Strukturen Frequenzberechnungen durchgeführt und anschließend die Atome entlang ihrer Schwingungskordinaten der imaginären Frequenzen um einen kleinen Betrag ausgelenkt und erneut optimiert. Zum anderen brachte auch die Optimierung in kartesischen Koordinaten Erfolg. Beim Versagen aller Methoden wurden die zweiten Ableitungen auf der PES hinzugezogen. Dies hat den Nachteil, dass der Speicher und Rechenaufwand deutlich steigt und sie somit nicht für größere Strukturmodelle geeignet ist.

#### 4. Methodik dieser Arbeit

##### 4.1.5. Berechnung der Schwingungsfrequenzen

Wie im vorangegangenen Abschnitt besprochen wurde, können über verschiedene Optimierungsverfahren stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche gefunden werden. Dies ermöglicht das Berechnen der harmonischen Schwingungsfrequenzen von Molekülen. Aus den Eigenwerten der Hessematrix, die aus der Taylorreihenentwicklung der Energiehyperfläche hervorgehen, können die Schwingungsfrequenzen bestimmt werden, vgl. Gleichung 4.2. Es ist zweckmäßig, in massengewichteten kartesischen Verschiebungskoordinaten zu arbeiten.

$$q_1 = \sqrt{m_1}\Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1}\Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1}\Delta z_1, q_4 = \sqrt{m_1}\Delta x_2 \quad (4.6)$$

Die massengewichtete Hesse-Matrix ergibt sich zu

$$\mathbf{H}_0 = \sum_{j,i=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0. \quad (4.7)$$

Als Nächstes werden aus den  $3N$ -Freiheitsgraden die sechs, bzw. fünf Freiheitsgrade aus der Hessematrix entfernt, die auf die Translation und auf die Rotation entfallen. Dazu müssen im Vorfeld der Schwerpunkt und daraus die Eigenwerte des Trägheitsmomententensors bestimmt werden. Über die Sayvetz-Kondition werden die Translations- und Rotationsvektoren berechnet und über das Skalarprodukt verifiziert, ob es sich um eine Translation, Rotation, oder Schwingung handelt. Daraus ergibt sich die Transformationsmatrix  $\mathbf{D}$ , aus welcher der wiederum die Hessematrix in die Untermatrix aller Schwingungen überführt wird.

$$\mathbf{H}_{3N_{\text{vib}}-6/5} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{H}_{3N} \mathbf{D} \quad (4.8)$$

Abschließend lässt sich  $\mathbf{H}_{3N-6/5}$  über dessen Transformationsmatrix seiner Eigenvektoren diagonalisieren, die Eigenwerte  $\lambda$  sind die Diagonalelemente der Matrix  $\Lambda$ .

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{H}_{3N-6/5} \mathbf{L} = \Lambda \quad (4.9)$$

Die Eigenvektoren repräsentieren die Kraftkonstanten der Schwingung. Damit wird folgender Ausdruck für die Frequenz erhalten [210, 211].

$$\nu = \sqrt{\frac{\lambda}{4\pi^2}} \quad (4.10)$$

##### 4.1.6. Berechnung der freien Enthalpie

Ein Teil dieser Arbeit besteht in der Berechnung der freien Enthalpie. Die Berechnung erfolgte unter der Näherung des idealen Gases ohne weitere Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Dafür wurden die Translations-, Rotations-, Schwingungs-

#### 4.1. Allgemeine Vorgehensweise

und elektronischen Zustandssummen gebildet und in die thermodynamischen Potentiale eingesetzt. Dies soll kurz erläutert werden.

Startpunkt der Betrachtung sind die aus der statistischen Thermodynamik bekannten Zustandsfunktionen. Die Translation ergibt sich unter der Näherung des idealen Gases, wobei gelten soll, dass  $PV = NRT$  und  $V = k_B T P^{-1}$

$$q_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \quad (4.11)$$

Die Ableitung der translatorischen Zustandssumme nach der Temperatur ergibt sich zu

$$\frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial T} = \frac{3}{2} T^{-1} \quad (4.12)$$

Der Term ist der Ausdruck für die Rotationszustandssumme. Er beschreibt die Möglichkeiten ein Molekül in seine drei Raumrichtungen zu drehen, gibt die Besetzung der Rotationszustände an und ist gegeben durch:

$$q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_{\text{rot}}} \left[ \frac{T^{3/2}}{(\Theta_x \Theta_y \Theta_z)^{1/2}} \right] \quad (4.13)$$

Die Ableitung nach der Temperatur ergibt den gleichen Wert, wie die Ableitung der translatorischen Zustandssumme nach der Temperatur.

Die Schwingungszustandssumme mit der Schwingungstemperatur  $\Theta_{\nu,N} = h\nu_N k_B^{-1}$  ist gegeben für den Fall, dass der Zustand  $\nu = 0$  mitberechnet wird

$$q_{\text{vib}} = \prod_{N=1}^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_{\nu,N}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{\nu,N}/T}} \quad (4.14)$$

weg deren Ableitung nach der Temperatur ergibt sich zu

$$\frac{\partial \ln q_{\text{vib}}}{\partial T} = \sum_{N=1}^{3n-6} \frac{-\Theta_{\nu,N}}{2T^2} + \sum_{N=1}^{3n-6} \frac{\Theta_{\nu,N} T^{-2} e^{-\Theta_{\nu,N}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{\nu,N}/T}} \quad (4.15)$$

Die elektronische Zustandsfunktion wird auf zwei einfache Arten genähert. Es wird davon ausgegangen, dass nur der Grundzustand besetzt wird, keine weiteren angeregten Zustände in dem Molekül existieren und die Energie des Grundzustandes  $\epsilon = 0$  ist. Dies reduziert die elektronische Zustandssumme auf den Entartungsfaktor  $g_0$  im Grundzustand und seine Ableitungen gegenüber der Temperatur verschwinden. In der Normalform ist diese gegeben durch folgenden Ausdruck.

$$q_{\text{el}} = g_0 e^{-\epsilon_0/k_B T} + g_1 e^{-\epsilon_1/k_B T} + \dots \quad (4.16)$$

$$= g_0 \quad (4.17)$$

#### 4. Methodik dieser Arbeit

Aus den vier Zustandsfunktionen lässt sich die Entropie und die innere Energie berechnen, aus der sich die freie Enthalpie bestimmen lässt. Die Gesamtzustandsfunktion ergibt sich aus dem Produkt der einzelnen Anteile.

$$q = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{el}} \quad (4.18)$$

Die Entropie  $S$  ist dann

$$S = R \left[ 1 + \ln(q) + \left( \frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right)_V \right] \quad (4.19)$$

und die innere Energie  $U$

$$U = RT^2 \left( \frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right)_V \quad (4.20)$$

Daraus lässt sich die freie Enthalpie durch folgenden Zusammenhang berechnen, wobei der Ansatz des idealen Gases  $pV = k_B T$  gelten soll.

$$G = U + \underbrace{k_B T}_{pV} - TS \quad (4.21)$$

Zum Vergleiche siehe die folgenden Ausführungen [212, 213].

## 4.2. Die Modellsysteme

In diesem Abschnitt werden verschiedene Modellsysteme vorgestellt anhand derer versucht worden ist, die eingehenden Fragen an die Methan-, Kohlenstoffdioxid- und Wasserstoffgashydrate zu beantworten. Es werden alle Modellsysteme vorgestellt die Teil dieser Arbeit sind, weitere wurden zu Testzwecken untersucht und werden nicht vorgestellt.

### 4.2.1. Berechnung der intermolekularen Gast-Gast-Wechselwirkung

Das Ziel dieses Modellsystems war zu klären inwieweit Gast-Gast-Wechselwirkungen einen Einfluss auf die Clathratsysteme haben. Die Nachauswertung der Arbeit von Polet [47] zeigt ggf. eine geringe Gast-Gast-Wechselwirkung.

Die Berechnung des intermolekularen Gast-Gast-Potenzials, gestört durch eine pentagonale bzw. hexagonale Wassergrenzschicht, erfolgt über den supermolekularen Ansatz.

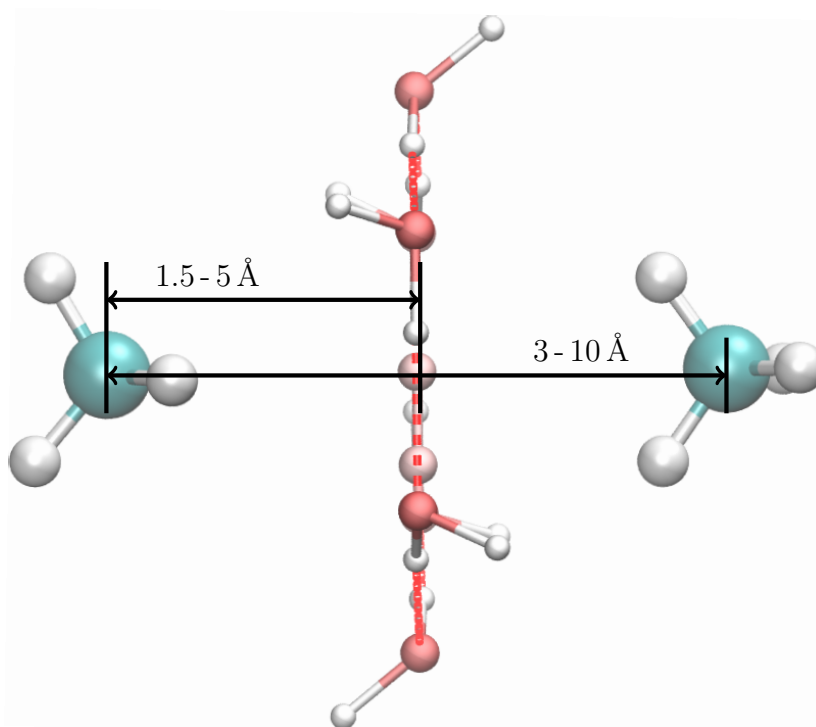
$$E_{\text{GG}} = \underbrace{E_{\text{GWG}} - 2E_{\text{G}} - E_{\text{W}}}_A - \underbrace{(E_{\text{WG}} - E_{\text{G}} - E_{\text{W}})}_B + \underbrace{E_{\text{GW}} - E_{\text{G}} - E_{\text{W}}}_C \quad (4.22)$$

$$E_{\text{GG}} = E_{\text{GWG}} - E_{\text{W}} - E_{\text{WG}} - E_{\text{GW}} \quad (4.23)$$



Folgende Bezeichner finden Anwendung: G steht für Gast und W steht für die Wasser-Grenzschicht, der Term A steht für die Gesamtwechselwirkung und beinhaltet die Methan-Wasser-Grenzschicht Wechselwirkung und die Methan-Methan-Wechselwirkung. Die Methan-Methan-Wechselwirkung wird errechnet aus der Gesamtwechselwirkung, die zusätzlich um den Anteil der Gast-Wasser-Grenzschicht-Wechselwirkung reduziert wurde. Dies wird durch die Terme B und C beschrieben. Die Terme B und C sind aus Symmetriegründen nicht gleich. Dies wird deutlich für die pentagonale Grenzschicht. Hierbei ist die Anzahl der Wasserstoffatome des Wassers links- und rechtsseitig der Grenzschicht unterschiedlich. Dies führt zur Ausbildung eines Dipolmoments, das mit den Gästen unterschiedlich wechselwirkt.

Im Folgenden soll der Ablauf einer solchen Rechnung erläutert werden. Im Vordergrund stand die Verwendung eines möglichst einfachen Modells zur Charakterisierung von Einflussgrößen auf die Gast-Gast Wechselwirkung. Statt vollständige Käfige zu verwenden, um die Gast-Gast-Wechselwirkung zu bestimmen,



**Abbildung 4.1.:** Dargestellt ist die Inputdatei für die Potenzialberechnung für die hexagonale Grenzschicht zur Bestimmung der Gast-Gast Wechselwirkung von Methan. Eingezeichnet sind die Mini- und Maximalabstände von der Grenzschicht und von den Gastmolekülen. Die Wassermoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit etwas kleiner dargestellt. Die Dummyatome im Zentrum des Rings wurden benötigt, um die Strukturen aufzubauen und die Abstände für jeden Rechenschritt einzustellen.

#### 4. Methodik dieser Arbeit

wurden lediglich einfache planare Wasser-Grenzschichten angenommen, vgl. Abbildung 4.1. Dies hat den Vorteil, dass besonders einfach eine Reihe von Methoden und große Quadruple- $\zeta$ -Basissätze getestet werden konnten. Der Zeit- und Rechenaufwand konnte so von Wochen auf einige Tage pro Potenzialteilschritt reduziert werden. Die Rechnungen zeigten, dass die Testrechnungen mit FineGrid in der numerischen Integration zu rauen Potenzialen führt. Deshalb wurden die Rechnungen zusätzlich mit einem SuperFineGrid (Gaussian Parameter) durchgeführt.

Als erster Schritt wurde die pentagonale und die hexagonale Grenzschicht planar aufgebaut, wobei die Wasserstoffe alternierend gesetzt worden sind, um das resultierende Dipolmoment der Struktur zu minimieren. Diese Grenzschichten wurden optimiert mit der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31+G\*. Beim Optimierungsprozess wurden die Winkel der Sauerstoffatome konstant gehalten, sodass sich die Bindungsabstände und Diederwinkel optimieren konnten. Die optimierten Strukturen sind die Ausgangsstrukturen für die verwendeten Grenzschichten. Da die Grenzschicht eine Konstante in dieser Gleichung ist, wurde diese nicht für jede verwendete DFT-Methode strukturoptimiert.

Im Gegensatz zu den Grenzschichten wurden alle Gäste mit den jeweiligen Methoden und Basissätzen optimiert. Aus diesen optimierten Strukturen wurde die Gesamtendstruktur (GWG) aufgebaut und daraus wiederum die Teilstrukturen (GW, WG und W) konstruiert. Die Gesamtstruktur wurde so gebaut, dass die Gastmoleküle senkrecht zur planaren Grenzfläche platziert wurden. Der Gastabstand für die Gesamtstruktur (GWG) wurde variiert zwischen 3.0 und 10 Å in 0.1 Å Schritten und für die Teilstrukturen (GW und WG) von 1.5 und 5.0 Å in 0.05 Å Schritten.

Für den Gast Methan wurde eine feste Konfiguration zwischen den beiden Methanmolekülen gewählt. Dies ist eine Konfiguration mit einer mittleren Wechselwirkungsenergie. Für die Gastmoleküle Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff wurden zwei verschiedene Konfiguration gewählt, die Parallel- und Kreuzkonfiguration. In den Arbeiten von [214, 215] zeigt sich, dass diese Konfigurationen betrachtet werden sollten. Andere Konfiguration wie die T-Konfiguration kommen für benachbart besetzte  $5^{12}6^2$ -Käfige für Kohlenstoffdioxid nicht vor. Neutronenbeugungsexperimente zeigen vorwiegend parallele Konfiguration zwischen den rotierenden Kohlenstoffdioxidmolekülen und den hexagonalen Grenzschichten [216].

Die Inputstrukturen sind im Anhang I.1 dargestellt. Eine grafische Übersicht über den Ablauf der Rechnungen findet sich in Abbildung J.1.

##### 4.2.2. Die Monoclatratstrukturen

Die Monoclatratstrukturen, kurz Monoclatrate oder auch Einzelkäfige, sind ein häufig verwendetes Modellsystem. In den Arbeiten von Kumar et al. wurden am  $5^{12}$ -Käfig verschiedene kleine Gastmoleküle eingelagert und deren Wechselwirkungsstärke mit der Käfigwand bestimmt [49]. Andere Arbeiten untersuchten die

Zahl der Gastmoleküle pro Käfig und die Wechselwirkungsstärke zwischen Kohlenstoffdioxid und den Käfigwänden der  $5^{12}$ ,  $4^35^66^3$ ,  $5^{12}6^2$ ,  $5^{12}6^4$  und  $5^{12}6^8$ -Käfige [50]. Ramanspektroskopische Untersuchungen an Einzelkäfigen des Typs  $5^{12}$  und  $5^{12}6^2$  mit dem Gastmolekül Methan wurden von Ramaya et al. unternommen [217]. Die Monoclatratstrukturen haben sich besonders für die Untersuchungen zwischen Gastmolekülen und den Wasserkäfigwänden bewährt, allerdings können diese Modelle keine Aussage über Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Käfigen und deren Gästen treffen. Sie besitzen jedoch den Vorteil, dass sie durch ihre geringe Anzahl an Atomen, bzw. Elektronen für DFT-Rechnungen einen geringen Zeit und Speicheraufwand benötigen.

In dieser Arbeit wurden die angesprochen Modelle erweitert und verfeinert. Ein Großteil der DFT-Arbeiten in der Literatur wurde ohne Dispersionskorrekturen gerechnet. Dies führt dazu, dass die Wechselwirkungsenergien zwischen der Käfigwand und dem Gast für Gäste wie Methan und Kohlenstoffdioxid repulsiv sind [49]. Im Gegensatz dazu zeigen Arbeiten bei denen Störungsrechnungen verwendet wurden attraktive Wechselwirkungen zwischen Käfigwand und Gästen. Deshalb wurden alle DFT-Rechnungen dispersionskorrigiert, wie von Polet et al. und Kumar et al. vorgeschlagen wurde [47, 49]. Für die quantenchemischen Rechnungen wurde die B3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31+G\* verwendet.

Für die Käfige  $5^{12}$ ,  $4^35^66^3$ ,  $5^{12}6^2$ ,  $5^{12}6^4$  und die Einlagerung der Gäste Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff wurden unterschiedliche physikalische Eigenschaften bestimmt. Die Käfige weg mit Methan und Kohlenstoffdioxid wurden jeweils mit einem Gast besetzt. Käfige in denen Wasserstoffmoleküle eingelagert werden, wurden mit bis zu sechs Wasserstoffmolekülen pro Käfig befüllt. Mit diesem Modell wurde die Käfig-Gast-Wechselwirkung studiert, die freie Reaktionsenthalpie für den Einlagerungsprozess, die IR/Raman-Frequenzen und das Volumen des Käfigs nach der Optimierung bestimmt.

Als Erstes wurden die Käfigstrukturen nach den oben beschriebenen Methoden aufgebaut und optimiert. Anschließend wurden die Schwerpunkte von den optimierten Käfigstrukturen berechnet und die Gastmoleküle in diese gesetzt. Die neuen Inputstrukturen wurden zwei verschiedenen Verfahrensweisen unterzogen. Bei der ersten wurde die Gesamtstruktur optimiert. Bei der zweiten Verfahrensweise wurden die Wassermoleküle fixiert und nur die Gastmoleküle wurden in der Struktur optimiert. Die Wechselwirkungsenergie und die freie Reaktionsenthalpie zwischen den Käfigen und den Gästen wurde nach dem supermolekularen Ansatz berechnet. Dazu ist es zusätzlich notwendig, den Gast und den Käfig separat einer Single-Point-Rechnung zu unterziehen.

$$E_{\text{Gast-Käfig}} = E_{\text{Gesamt}} - (n \cdot E_{\text{Gast}} + E_{\text{Käfig}}) \quad (4.24)$$

$$E_{n\text{H}_2\text{-Käfig}} = E_{\text{Gesamt}} - (E_{\text{Käfig}} - E_{\text{Poly}}) + (E_{\text{Poly}} - nE_{\text{H}_2}) \quad (4.25)$$

Für die Wasserstoffclathrate muss zusätzlich die Zahl der Wasserstoffmoleküle  $n$  miteinbezogen werden. Für den Wasserstoff wurden zusätzlich noch die Wechselwirkung zwischen dem Käfig und dem Wasserstoffpolyeder, der sich im Inneren

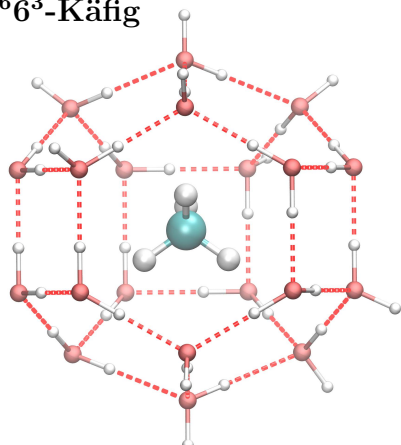
#### 4. Methodik dieser Arbeit

des Käfigs bildet, und die Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffpolyeder und den Wasserstoffmolekülen nach Gleichung 4.25 berechnet. Die Gleichung 4.25 ist identisch mit Gleichung 4.24, hat allerdings den Vorteil, die Wechselwirkungen zwischen den eingelagerten Wasserstoffmolekülen mitzuberechnen.

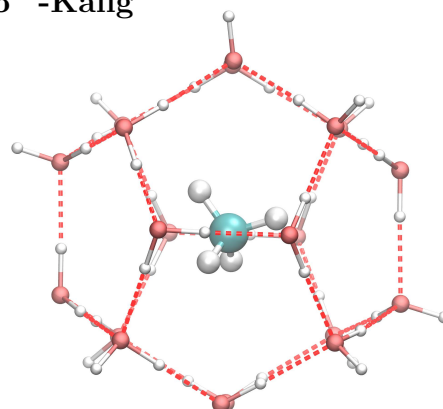
Die IR/Raman-Frequenzen wurden mittels Gaussian09 berechnet. Zur Auswertung der Frequenzen wurden Skalierungsfaktoren bestimmt. Dazu wurden die Streckschwingungsfrequenzen von Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoffmolekülen berechnet und auf die experimentellen Daten skaliert. Für Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff wurden Skalierungsfaktoren von 0.9593, 0.9751 und 0.9541 erhalten. Diese liegen gut im Bereich der bestimmten Skalierungsfaktoren von Merrick et al mit 0.9636 [218].

Das Volumen der Käfige wurde über den QHull-Algorithmus, der im Programmpaket Octave implementiert ist, bestimmt. Dazu wurden die Käfigwasserstoffe entfernt, sodass nur die Sauerstoffe als Hülle übrig bleiben und daraus dann das Volumen berechnet.

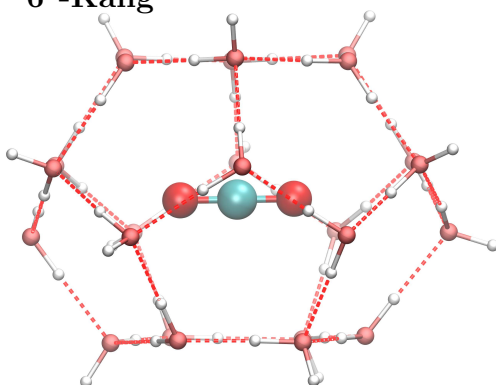
**4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>-Käfig**



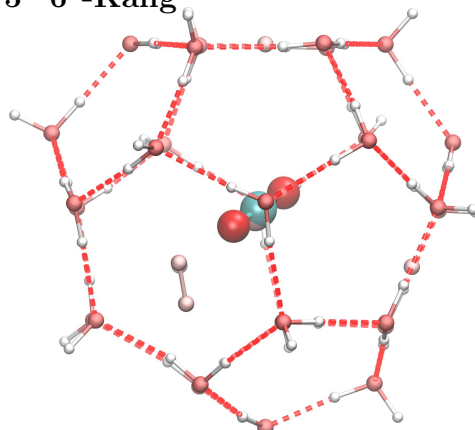
**5<sup>12</sup>-Käfig**



**5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>-Käfig**



**5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig**



**Abbildung 4.2.:** Die Abbildungen zeigen die vier untersuchten Käfigtypen 5<sup>12</sup>, 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> und 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>. Im Anhang I.2 und I.3 sind zusätzliche Perspektiven dargestellt.

### 4.2.3. Rotationspotenziale der Gastmoleküle in den Monoclatrathren

Die Berechnung der Rotationspotenziale erfolgt analog der Berechnungen der Wechselwirkungsenergien in den Monoclatrathren. Die Rotationspotenziale wurden für die Gastmoleküle Methan und Kohlenstoffdioxid berechnet. Die Käfige wurden optimiert und die Bindungsabstände in den Gastmolekülen auf die Bindungsabstände der Gäste in den optimierten  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathraten gesetzt. Das Gastmolekül wurde in den Käfigschwerpunkt gesetzt und um jeweils  $180^\circ$  in der Ebene und zusätzlich um  $180^\circ$  des Normalenvektors dieser Ebene gedreht. Die Winkel wurden in  $10^\circ$  Schritten erhöht, somit setzt sich die Rotationsenergiehyperfläche aus 324 Konfigurationen zusammen.

Ausgewertet wurden jeweils die absoluten und relativen Wechselwirkungsenergien. Die Potenzialbarrieren wurden so bestimmt, indem die globale Minimumsenergie auf Null gesetzt und zu allen anderen Werten die Differenz gebildet wurde. Daraus lässt sich abschätzen, ab welcher thermischen Energie ein Molekül rotieren kann.

### 4.2.4. Vollkoordinierte Methan- und Kohlenstoffdioxidclathrate

Um die Gesamtwechselwirkung der Koordinationssphäre zu den eingelagerten Methan- und Kohlenstoffdioxidmoleküle für den Strukturtyp SI zu bestimmen, wurden alle Gäste der ersten Koordinationssphäre auf die theoretischen Gitterpunkte gesetzt. Diese Verfahrensweise dient auch der Absicherung der Ergebnisse aus den Potenzialberechnungen aus Abschnitt 4.2.1. Mit steigendem Gast-Gast-Abstand nehmen auch die numerischen Ungenauigkeiten zu, welche die Dispersionswechselwirkung überlagern können.

Die Verfahrensweise ähnelt der vorangegangenen Motivationen und soll lediglich kurz skizziert werden, sie ist in Abbildung 4.2.2 als Ablaufdiagramm dargestellt. Die Berechnungen wurden mit den Methoden und den Basissätzen aus Abschnitt 4.1.1 berechnet. Dazu wurden die optimierten  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfige mit dem jeweiligen Gast aus Abschnitt 4.2.2 hergenommen und im ersten Schritt die vollständige Koordinationssphäre aller Gäste aufgebaut, siehe Abbildung J.2. Die Positionen der Gastmoleküle der Koordinationssphäre wurden aus röntgenkristallografischen Daten entnommen sowie mit den Gast-Gast-Abständen und Winkelbeziehungen der  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Modelle (siehe Abschnitt 4.2.5) abgeglichen. Anschließend wurden alle Atome optimiert, die zur Koordinationssphäre, aber nicht zu den Zentralatomen der Gastmoleküle gehören. Der Sinn dafür liegt darin, dass das Molekül zwar um das Zentralatom rotieren, aber nicht seinen Abstand verändern kann und sich somit nicht auf die Grenzfläche legt. Der Käfig wurde als starre Einheit angenommen und wurde optimiert. Anschließend wurden mit Hilfe der üblichen Methoden die Gast-Gastkoordinationssphären Wechselwirkungen

#### 4. Methodik dieser Arbeit

und der Einfluss auf das zentrale Gastmolekül untersucht.

##### 4.2.5. Die $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathratstrukturen

Die  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathratstrukturen bestehen aus einem  $5^{12}$ - und vier  $5^{12}6^2$ -Käfigen. Dieses Strukturmotiv ist ein Ausschnitt aus der Elementarzelle des Strukturtyps SI. Größere Struktur motive haben den Vorteil, dass sie das Studium von Gast-Gast-Wechselwirkungen und von Gästen mit Wassermolekülen jenseits der ersten Hydrathülle ermöglichen. Zudem sind die käfigbildenden Wassermoleküle nur in drei Wasserstoffbrücken in ihr Netzwerk eingebunden. Dies führt besonders bei stabförmigen Molekülen wie Kohlenstoffdioxid zu Verformungen des Käfigs und somit zur Veränderung der Wechselwirkungsenergie.

In der Arbeit von Polet et al. wurden von Methan und Wasserstoff Käfig-Gast-Wechselwirkungen in Abhängigkeit der Besetzungszahl untersucht. Es zeigt sich, dass zwischen benachbart besetzten  $5^{12}6^2$ -Käfigen eine Stabilisierung um 0.5 kJ/mol zu beobachten ist [47].

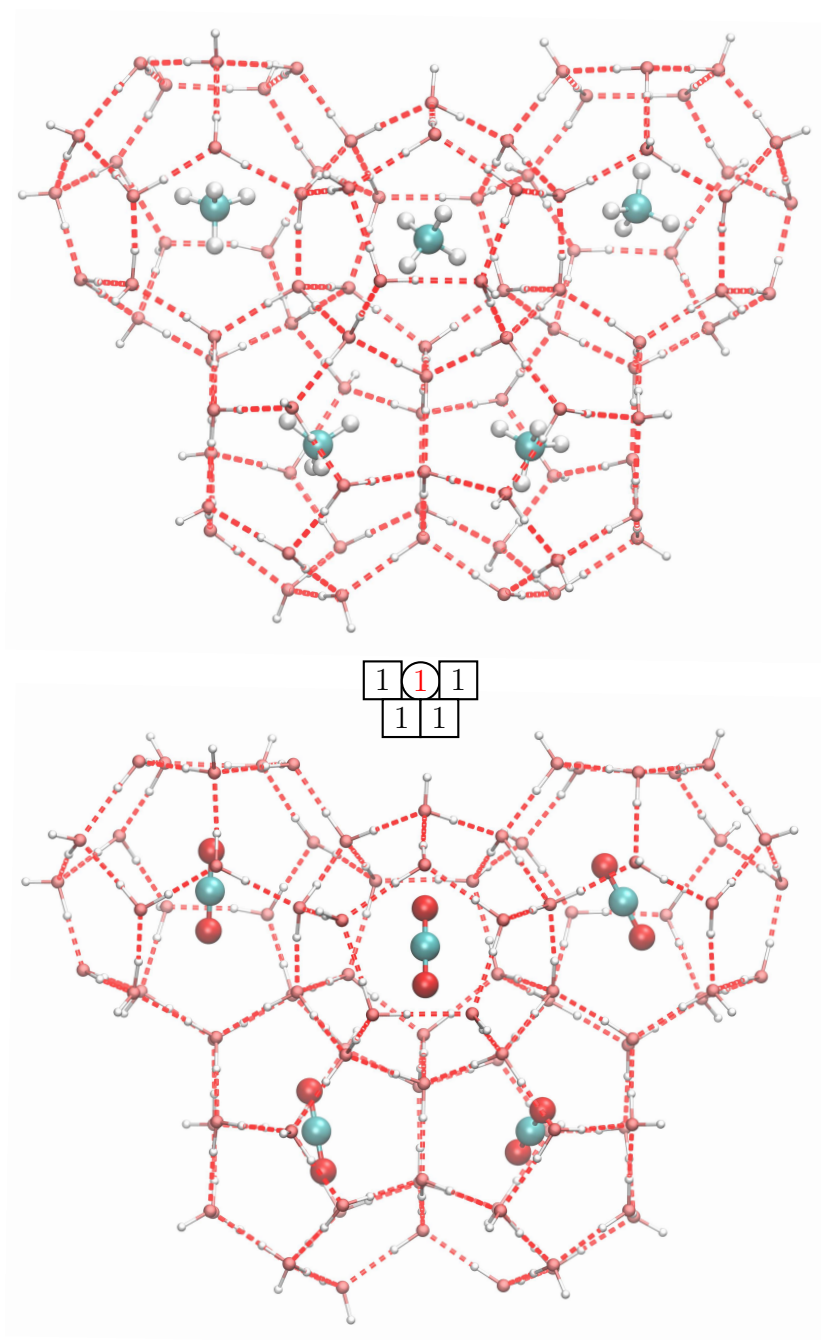
Diese Strukturen wurden ausgewertet und um fehlende Besetzungszahlpermutationen erweitert. Besonderes Augenmerk wurde auf die Bestimmung von Wechselwirkungsenergien und IR/Raman-Frequenzen gelegt. Zusätzlich wurden die Rechnungen um die Kohlenstoffdioxidpermutationen erweitert. Des Weiteren wurden die Single-Point-Energien der optimierten Käfige und deren Gastmoleküle berechnet, um die Gast-Gast-Wechselwirkungen zu ermitteln.

Der methodische Ablauf ähnelt dem der Monocathrate in Abschnitt 4.2.2. Zuerst wurde die Käfigstruktur aufgebaut und strukturoptimiert. In Schritt zwei wurde die vollbesetzte Struktur aufgebaut und optimiert. Im Anschluss wurden die 20 verschiedenen Permutationen aus der optimierten Struktur durch Entfernen der jeweiligen Gäste erhalten und wiederum strukturoptimiert. Um nicht zusätzlich die Deformationswechselwirkung der Käfige zu bestimmen, wurden die Käfigstrukturen ohne Gäste und nur die Gäste jeweils einer Single-Point-Rechnung unterzogen. Dadurch ist die Wechselwirkungsenergie und nicht die Einlagerungs- bzw. Dissoziationsenergie bestimmt worden (diese wurde an einer anderen Stelle errechnet). Für alle Rechnungen wurde die B3LYP Methode mit dem Pople-Basissatz 6-31+G\* verwendet, mit dem Standardintegrationsgitter im Gaussian09 Programmpaket mit 75 Radialschalen und 302 Winkelpunkten pro Schale (FineGrid).

##### 4.2.6. Testmodelle

Eine Reihe von Strukturen und Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit dieser Arbeit getestet. Ein besonderes Paar ist der Testsatz der  $(\text{H}_2\text{O})_{172}$ - und  $(\text{H}_2\text{O})_{176}$ -Clathrate, vgl. Abbildung I.10, dabei handelt es sich um die vollständige Koordination des  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfigs mit jeweils 12 bzw. 14 anderen Wasserkäfigen die ihn im Strukturtyp SI umgeben. Diese Struktur hatte den Nachteil, dass





**Abbildung 4.3.:** Inputstrukturen der  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Modellclathrate für Methan und Kohlenstoffdioxid. Aus diesen Strukturen wurden alle untersuchten Besetzungspemutationen hergestellt. Zusätzlich ist das verwendete Piktogramm für die Diagramme dargestellt.

#### 4. Methodik dieser Arbeit

sie zu viele Wassermoleküle besitzt um diese Struktur jenseits des 3-21G Basissatzes auf dem verwendeten Rechencluster in endlicher Zeit zu optimieren. Damit fällt diese Struktur für die Bestimmung der Gast-Gast-Wechselwirkung weg. Diese Struktur würde es ermöglichen, das Wasserstoffbrückengerüst und Effekte von der zweiten Hydrathülle auf die Gastmoleküle zu untersuchen. Zudem lassen sich Dipol- und Quadrupoleffekte untersuchen.

Eine andere Möglichkeit die Wasserstrukturen zu erforschen bieten Rechnungen mit periodischen Randbedingungen.

Andere getestete Modelle sind Schläuche  $(\text{H}_2\text{O})_{(18k+6)}$ , sie bestehen aus  $k$   $5^{12}6^2$ -Käfigen die aneinander gereiht und über ihre hexagonalen Grenzflächen verknüpft sind. Ursprünglich stand die Frage im Raum, ob sich Paare von Gastmolekülen zwischen den Käfigen bilden, da sich in diesen Strukturen die Gäste nah kommen können.

All diese Testrechnungen wurden zur Planung aller verwendeten Modell verwendet, wurden jedoch verworfen und werden in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.



## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

Dieses Kapitel vergleicht die Methan- und Kohlenstoffdioxidclathrate anhand von Eigenschaften, die mittels DFT-Rechnungen bestimmt wurden. Dazu wurden IR/Raman-Spektren berechnet und thermodynamische Vergleiche für einzelne Käfige und Käfigverbände angestellt.

Um ein besseres Verständnis der verwendeten DFT-Methoden und Modelle zu erhalten, wurden strukturelle Eigenschaften wie Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände, Rotationspotenziale und Käfigvolumen bestimmt. Damit lassen sich nicht nur die Methoden evaluieren sondern zusätzlich strukturelle Fragen klären, wie z.B. ob Kohlenstoffdioxid in allen Käfigen frei rotieren kann oder ob die Gastmoleküle im Käfigzentrum verbleiben, oder sie den Käfigschwerpunkt verlassen.

Die statistisch thermodynamischen Berechnungen beantworten Fragen nach der Bildung verschiedener Strukturtypen und deren Umwandlung bei steigenden Drücken.

Die Einzelkäfige haben eine Reihe von Nachteilen. Um diese zu kompensieren wurden für den Strukturtyp SI verschiedene Gastbesetzungen in größeren Käfigverbänden gerechnet. So kann zusätzlich die Gast-Gast-Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Käfigen und Käfigtypen untersucht sowie deren Einfluss studiert werden.

### 5.1. Die Monoclatratkäfige des Methan und Kohlenstoffdioxid

#### 5.1.1. Berechnung der Käfig-Gast-Wechselwirkung

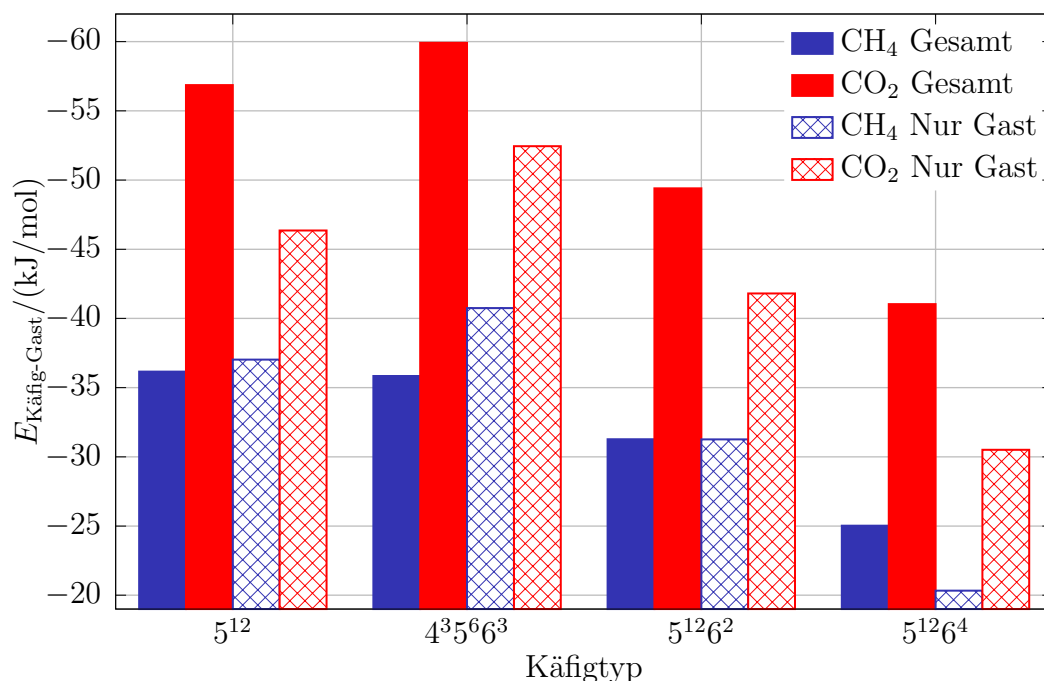
Die Käfig-Gast-Wechselwirkung ist die Grundlage für eine Reihe von Verhaltensweisen der Gäste in den Käfigen. Für Methan und Kohlenstoffdioxid wurden die Wechselwirkungen von vielen Wissenschaftlergruppen mit quantenchemischen Methoden untersucht. Das Forschungsinteresse bestand anfänglich vorwiegend für den 5<sup>12</sup>-Käfig. Wobei Loboda et al. den Einfluss von weiteren Käfigsphären auf die Käfig-Gast-Wechselwirkung untersuchten. Sie berechneten, dass die Wechselwirkungsenergie mit zunehmender Zahl benachbarter leerer Käfige (20–240 Wassermoleküle) für Kohlenstoffdioxid von 70.3–30.0 kJ/mol und für Methan von 46.2–35.3 kJ/mol abnimmt [45]. Weiterführende Untersuchungen bestimmten

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

mit dem dispersionskorrigierten vdw-DF-Funktional die Wechselwirkungsenergien von -50.1, -52.1 und -56.9 kJ/mol ( $\text{CH}_4$ ) und -39.6, -41.4, -54.0 kJ/mol ( $\text{CO}_2$ ), in der Elementarzelle für Methan und Kohlenstoffdioxid mit der Käfigwand von  $5^{12}$ -,  $4^35^66^3$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfigen [46]. Besonders sollen die Arbeiten von Kumar et al. vorgestellt werden. Diese untersuchten die Wechselwirkung für eine Reihe von DFT-Funktionalen und ab initio Methoden, wie MP2 und CCSD, extrapoliert ins Basissatzlimit für den  $5^{12}$ -Käfig. Die folgenden Wechselwirkungsstärken werden für Methan und Kohlenstoffdioxid erhalten, MP2/CBS -25.7 und -38.4 kJ/mol bzw. CCSD/CBS -18.0 und -30.0 kJ/mol [49, 219]. Ramya et al. berechneten für Methan zusätzlich den  $5^{12}6^2$ -Käfig und prüften die Basissatzabhängigkeit. Kleinere Basissätze haben für BSSE korrigierte DFT-Rechnungen deutlich geringere Abweichungen zu den CCSD/CBS Rechnungen [220].

In den Arbeiten von Kumar et al. und Polet et al. konnte gezeigt werden, dass die DFT-Rechnungen dispersionskorrigiert werden müssen, um attraktive Wechselwirkungsenergien für die Einlagerung des Gastes zu erhalten [47, 49].

Diese Arbeit berechnet die Wechselwirkungsenergie der vier Käfige mit den Gästen Methan und Kohlenstoffdioxid. Dafür wurde das B3LYP-Funktional mit dem moderaten 6-31+G Basissatz verwendet. Zur Dispersionskorrektur wurde



**Abbildung 5.1.:** Dargestellt ist die Käfig-Gast-Wechselwirkung für Methan (blau) und Kohlenstoffdioxid (rot) sowie den vier verschiedenen Käfigen. Wobei die gefüllten Flächen das Optimierungsverfahren wiedergeben bei denen alle Atome optimiert wurden und die schraffierten Flächen geben das Optimierungsverfahren an bei denen nur die Gastmoleküle optimiert wurden.

### 5.1. Die Monoclathratkäfige des Methan und Kohlenstoffdioxid

die Grimme D3-Korrektur verwendet. In Abbildung 5.1 sind die Ergebnisse dargestellt.

Die Berechnungen in diesen Arbeiten zeigen einen einheitlichen Trend. Mit zunehmender Käfiggröße nimmt die Wechselwirkungsstärke zwischen Käfig und Gast ab. Die höchsten Käfig-Gast-Wechselwirkung zeigen der kleinste  $5^{12}$ - und der  $5^{12}6^2$ -Käfig.

Die Wechselwirkungsstärke für Methan liegt für den  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfig bei -36 kJ/mol, sinkt für den  $5^{12}6^2$ -Käfig auf -31.5 kJ/mol und erreicht den höchsten Wert bei -25 kJ/mol für die Strukturen bei denen alle Atome optimiert wurden.

Für Kohlenstoffdioxid werden Käfig-Gast-Wechselwirkungen für den  $5^{12}$ -Käfig von -56 kJ/mol,  $5^{12}6^2$ -Käfig -49 kJ/mol und  $5^{12}6^4$ -Käfig -41 kJ/mol berechnet. Der  $4^35^66^3$ -Käfig wird nicht weiter betrachtet, da dieser sich über den Optimierungsprozess deutlich deformiert hat.

Kohlenstoffdioxid zeigt im Vergleich zu Methan für alle Käfige bei denen alle Atome strukturoptimiert wurden eine 20 kJ/mol stärkere Wechselwirkung. Wurden nur die Gäste optimiert, beträgt die Differenz der Käfig-Gast-Wechselwirkung von Methan im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid lediglich 10 kJ/mol. Abweichungen zwischen den Optimierungsverfahren gleicher Gäste werden vorwiegend durch die Deformation des Käfigs und der unterschiedlichen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in den Modellen erhalten, vgl. Abschnitt 5.1.2.

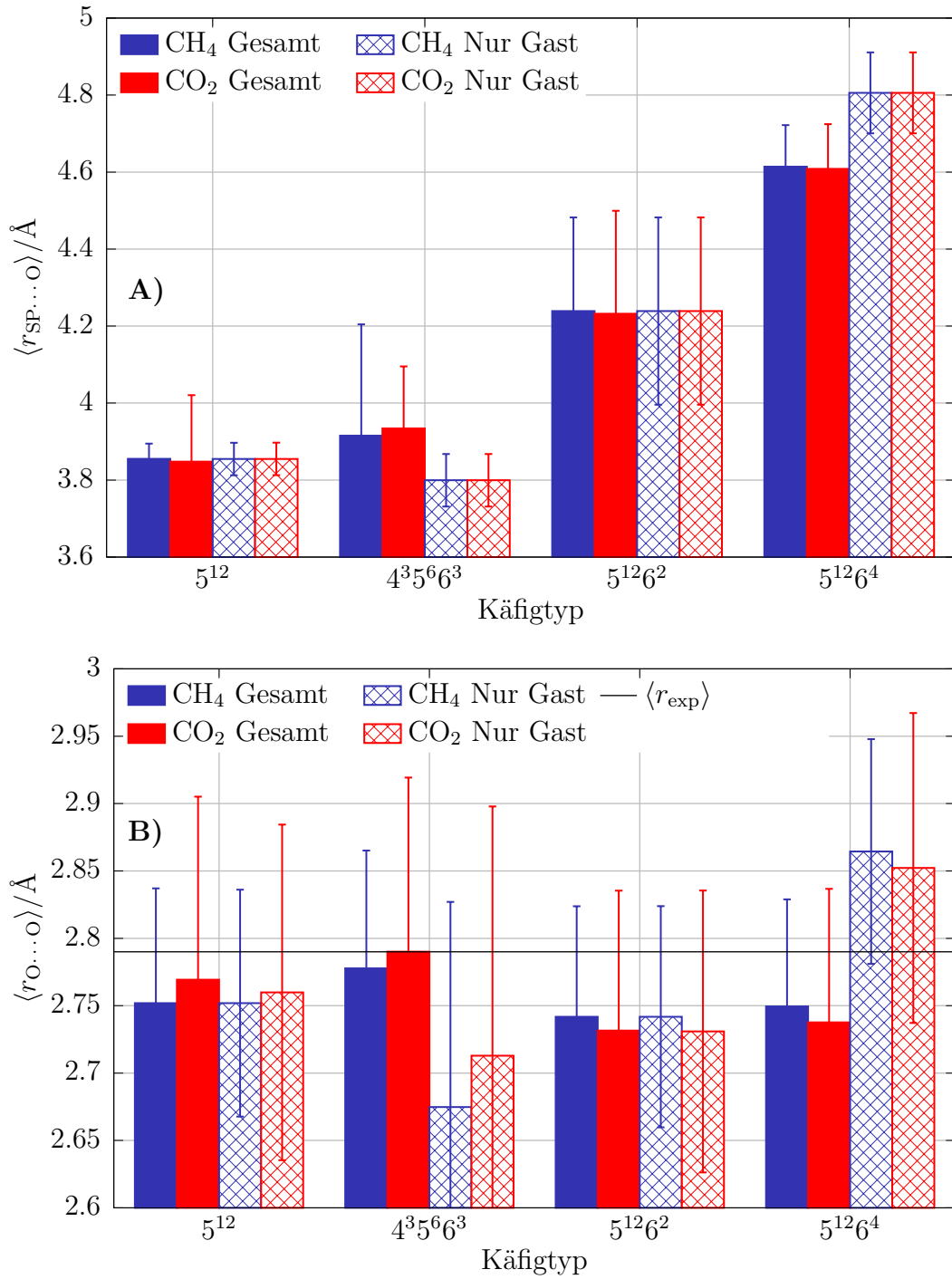
Die Arbeiten von Li et al. stimmen mit diesem Trend überein [48]. Allerdings berechneten sie nur den  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfig für Methan mit dem vdW-DF-Funktional für die Elementarzelle SI und SH. Die Arbeit von Roman-Perez et al. widerspricht diesem Befund, vgl. oben [46].

Die Wechselwirkungsenergien geben erste Hinweise auf die Bildung des Strukturtyps SI und deren Umwandlung bei hohen Drücken. Bevor diese Frage weiter vertieft werden soll, werden im nächsten Abschnitt die käfigspezifischen Eigenschaften besprochen, die die verwendeten Modelle evaluieren sollen.

#### 5.1.2. Struktur der Monokäfige

Um die Güte der verwendeten Modellstrukturen zu evaluieren wurde der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand, der Kavitätsradius, der Käfigschwerpunkt-Gastschwerpunktsabstand und das Punktvolumen der Käfige bestimmt. Der experimentelle Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand liegt für unterschiedliche Strukturtypen bei ähnlichen Werten. Das Strukturmotiv entscheidet maßgeblich über den Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand und liegt im Bereich von 2.75–2.79 Å [156, 221]. Die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände für die  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfige liegen für Methan und Kohlenstoffdioxid in dem experimentellen Bereich. Die größeren Käfige kompensieren ihr freies Volumen indem sie den Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand verkürzen und liegen mit 0.04 Å unter der oberen experimentellen Grenze von 2.79 Å, vgl. Abbildung 5.2A.

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate



**Abbildung 5.2.:** In A) sind die berechneten Kavitätsradien und in B) sind die berechneten Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände der Käfige dargestellt. Wobei die gefüllten Flächen das Optimierungsverfahren wiedergeben, bei denen alle Atome optimiert wurden, und die schraffierten Flächen bei denen nur der Gast optimiert wurde.

### 5.1. Die Monoclatratkäfige des Methan und Kohlenstoffdioxid

Werden diese Strukturmerkmale mit den DFT-Rechnungen bei denen nur die Gäste berechnet worden sind verglichen, weisen diese stärkere Abweichungen von den experimentellen Werten auf. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es keinen Vorteil gibt den Käfig während des Optimierungsprozesses konstant zu halten.

In Abbildung 5.2 A sind die berechneten Kavitätsradien dargestellt. Die experimentellen Kavitätsradien liegen für den  $5^{12}$ -Käfig bei 3.95 Å [156],  $4^35^66^3$ -Käfig bei 4.04 Å [222],  $5^{12}6^2$ -Käfig bei 4.33 Å [121] und  $5^{12}6^4$ -Käfig bei 4.73 Å [223]. Alle berechneten Kavitätsradien liegen unter den experimentellen Werten. Dies hat zur Folge, dass das Volumen kleiner und somit die später berechneten Rotationsenergiebarrieren höher ausfallen. Für die zwei Gäste werden jeweils die gleichen Kavitätsradien berechnet. Dies heißt für das System, dass ein großer Teil der strukturellen Stabilisierung aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk gewonnen wird und dass die Gastmoleküle prinzipiell den Käfig über Van-der-Waals-Kräfte stabilisieren.

Das Volumen fällt dementsprechend für alle Käfige kleiner aus. Die Grafik ist im Anhang als Übersichtsgrafik D.2 dargestellt. Die Käfigvolumina für Methan und Kohlenstoffdioxid liegen höher als die der berechneten Wasserstoffclathrate, vgl Abschnitt 6.11 B.

Abschließend soll die Frage geklärt werden, ob die Gastmoleküle im Zentrum der Käfige verbleiben. Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigen für Kohlenstoffdioxid, dass es im Zentrum des  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfigs verbleibt [216]. Methan wird im Zentrum des kleinen  $5^{12}$ -Käfigs und im  $5^{12}6^2$ -Käfig auf einer Kreisbahn parallel der hexagonalen Flächen gefunden [156].

Um diese Frage zu beantworten wurden die Abstände vom Käfigschwerpunkt zum Gastmolekülschwerpunkt berechnet. Methan und Kohlenstoffdioxid verbleiben annähernd im Käfigzentrum der  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfige. Deutliche Abweichungen vom Käfigschwerpunkt wurden für den  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig mit 0.5–1.4 Å gefunden. Wobei Kohlenstoffdioxid sich tendenziell weiter vom Schwerpunkt entfernt als Methan. Sinkt die Temperatur gegen den absoluten Nullpunkt ist davon auszugehen, dass Methan und Kohlenstoffdioxid sich auf Grenzflächenmotive der Käfige legen. Steigt die thermische Energie wird das Zentrum des Käfigs bevorzugt, da die Gastmoleküle ungehinderter rotieren können. Dies wird im Abschnitt 5.1.4 vertieft und experimentell von Takeya et al. bestätigt [181].

#### 5.1.3. Berechnung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$

Die freien Reaktionsenthalpien wurden für alle vier Käfige und für die beiden Gäste Methan und Kohlenstoffdioxid berechnet. Die Reaktionspartner sind der leere Käfig und der Gast. Eine detaillierte Diskussion wird im Abschnitt 6.2.3 vertieft.

In diesem Abschnitt werden zwei zentrale Fragen geklärt. Zum einen die Frage nach der Besetzung der Gäste in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Wobei

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

Untersuchungen eine klare Temperatur- und Druckabhängigkeit zeigen. Zum anderen können die berechneten freien Reaktionsenthalpien die Umwandlung und die Bildung des Strukturtyps SI und die Umwandlung in den Strukturtyp SII bzw. SH vorhersagen, wie in den Experimenten beobachtet wurde [224–227]. Im Anhang D.2 sind verschiedene Auftragungen für die berechneten Reaktionsenthalpien dargestellt.

### Druck- und Temperaturabhängigkeit der Einlagerungsreaktion der Gäste in verschiedene Käfige

In Abbildung 5.3 sind für Methan und Kohlenstoffdioxid die Gleichgewichtskurven für die vier Käfige  $5^{12}$ -,  $4^35^66^3$ -,  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig dargestellt. Für Methan wird beobachtet, dass alle vier Gleichgewichtskurven ( $\Delta_R G = 0$ ) eine unterschiedliche Steigung und somit über den Temperatur- und Druckbereich Schnittpunkte der Kurven besitzen. Dies bedeutet, dass über den betrachteten Temperatur- und Druckbereich unterschiedliche Käfige bevorzugt werden.

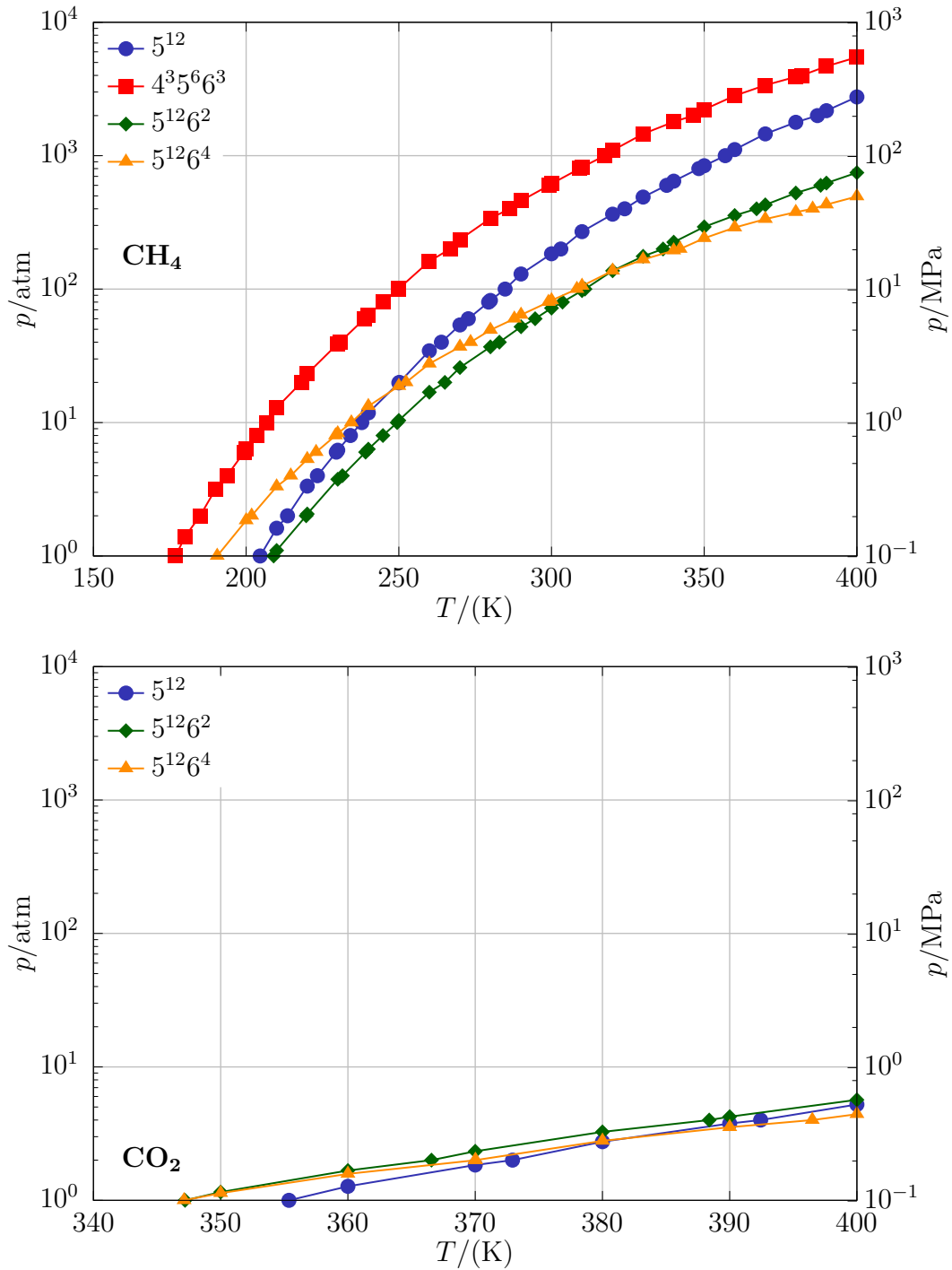
Für die Einlagerung von Methan bildet der  $5^{12}6^2$ -Käfig für kleine Drücke und Temperaturen die stabilste Verbindung zwischen Käfig und Gast. Steigen Druck und Temperatur, wird der  $5^{12}6^4$ -Käfig dem  $5^{12}6^2$ -Käfig gegenüber bevorzugt. Methan kann im  $5^{12}$ -Käfig gegenüber dem  $5^{12}6^4$ -Käfig für niedrigere Temperaturen besser stabilisiert werden. Bei höheren Temperaturen wird der  $5^{12}6^4$ -Käfig bevorzugt besetzt. Die Experimente gehen von einer Bevorzugung des  $5^{12}$ -Käfigs aus und einer daraus resultierenden Vollbesetzung [23, 169, 228]. Die Berechnungen dieser Arbeit bevorzugen die Besetzung des  $5^{12}6^2$ -Käfig gegenüber dem  $5^{12}$ -Käfig. Der  $4^35^66^3$ -Käfig soll nicht weiter betrachtet werden, weil das Modellsystem zu klein ausfällt.

Kohlenstoffdioxid wird gegenüber Methan für alle Käfige deutlich stärker stabilisiert. Die Einlagerung erfolgt bei höheren Temperaturen und niedrigeren Drücken. Für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich liegen die Gleichgewichtskurven fast übereinander. Die Steigungen der Gleichgewichtskurven haben für den  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig ähnliche Werte und fallen im Vergleich zum  $5^{12}$ -Käfig geringer aus. Daraus kann geschlossen werden, dass für hohe Temperaturen und Drücke der  $5^{12}6^2$ - bzw.  $5^{12}6^4$ -Käfig bevorzugt besetzt und die Besetzung des  $5^{12}$ -Käfig energetisch ungünstiger wird. Dies ist im Einklang mit den experimentellen Befunden, die von einer Vollbesetzung des  $5^{12}6^2$ -Käfigs und einer anteiligen Besetzung des  $5^{12}$ -Käfigs zwischen 60-100% ausgehen [174, 180, 181].

### Erklärbarkeit der Strukturtypumwandlung von SI nach SII

Es kann experimentell nachgewiesen werden, dass mit steigender Temperatur und Druck eine Phasenumwandlung für Methan und Kohlenstoffdioxid stattfindet. Dabei wandelt sich der Strukturtyp SI in den Typ SII um. Die Berechnungen für Methan als auch für Kohlenstoffdioxid zeigen, dass der  $5^{12}6^4$ -Käfig gegenüber dem

### 5.1. Die Monoclathratkäfige des Methan und Kohlenstoffdioxid



**Abbildung 5.3.:** Dargestellt sind die thermodynamischen Gleichgewichtsfunktionen für die Reaktion vom Gast mit den vier Käfigen, in A) für Methan und in B) für Kohlenstoffdioxid.



## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

$5^{12}6^2$ -Käfig für höhere Temperaturen und Drücke bevorzugt wird. Das System kann durch eine Phasenumwandlung seine Gesamtenergie erniedrigen.

Der  $5^{12}$ -Käfig kommt in beiden Strukturtypen vor und bildet eine konstante Größe. Mit der Umwandlung in den Strukturtyp SII müssen bei gleicher Stöchiometrie mehr  $5^{12}$ -Käfige besetzt werden. Damit muss die Besetzung des  $5^{12}6^4$ -Käfig deutlich bevorzugt gegenüber dem  $5^{12}6^2$ -Käfig sein.

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, könnte dies durch neu gewonnene Rotationsfreiheitsgrade erklärt werden. Die Rotationsbarrieren liegen für den  $5^{12}6^2$ -Käfig im Strukturtyp SI deutlich höher als im  $5^{12}6^4$ -Käfig. Für eine niedrige thermische Energie kann das Kohlenstoffdioxid in einer Ebene eine freie Rotation im  $5^{12}6^2$ -Käfig ausführen. Die Energiebarrieren sind im  $5^{12}6^4$ -Käfig höher und benötigen eine höhere thermische Energie, um die Rotation anzuregen. Steigt die thermische Energie kann das Kohlenstoffdioxid im  $5^{12}6^4$ -Käfig um jede Achse frei rotieren. Im  $5^{12}6^2$ -Käfig muss eine doppelt so hohe Energiebarriere überwunden werden.

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass dieses einfache Monoclatratmodell die Umwandlung der Strukturtypen vorhersagen kann.

### 5.1.4. Rotationspotenziale des Methans und Kohlenstoffdioxids

Die Rotationspotenziale der Gäste in den vier Käfigen geben Aufschluss darüber, ob die Gastmoleküle rotieren können. Die Rotation ist ein elementarer Bestandteil der mikroskopischen Zustandssumme und hat somit direkten Einfluss auf die Stabilisierung der Clathrate.

Kristallographische Studien von Gutt et al. schlussfolgern, dass für niedrige Temperaturen im Bereich von 2–150 K eine freie Rotation der Methanmoleküle in den Käfigen stattfindet. Mit steigender Temperatur wird eine höhere Störung der Streudichte in den Käfigen erhalten. Dies wird auf eine Schwingung des Moleküls in dem  $5^{12}6^2$ -Käfig zurückgeführt [228]. Für den  $5^{12}$ -Käfig kann der Gast frei rotieren und wird im Zentrum des Käfigs beobachtet [156].

Die Studien, die sich mit den Rotationszuständen von Kohlenstoffdioxid in den verschiedenen Käfigtypen im Strukturtyp SI beschäftigen, sind divers. So wurde von Ikeda et al. festgestellt, dass das Kohlenstoffdioxid in dem  $5^{12}6^2$ -Käfig schnell rotiert und für hohe Temperaturen im Zentrum des Käfigs verbleibt. Sinkt die Temperatur auf 5 K kann eine Auslenkung des Kohlenstoffdioxides vom Schwerpunkt um bis zu 0.71 Å beobachtet werden [179, 229]. Weitere kristallographische Studien weisen darauf hin, dass die Rotation im  $5^{12}6^2$ -Käfig nur in einer Ebene stattfinden kann und eine Auslenkung des Kohlenstoffdioxids aus der Ebene zwischen 6.6–14.4° bei 173 K zu beobachten ist [180, 216]. Rotationen für den  $5^{12}$ -Käfig von Kohlenstoffdioxid werden aufgrund der erhaltenen Streudichten der X-Ray-Experimente nicht ausgeschlossen. Die Beiträge im  $5^{12}$ -Käfig könnten auf



### 5.1. Die Monoclathratkäfige des Methan und Kohlenstoffdioxid

das statistische Auftreten von stabilen Orientierungskonfigurationen des Kohlenstoffdioxids zurückgeführt werden [179]. Die geringen Werte der Strukturanpassungsparameter der X-Ray-Studien von Udachin et al. im  $5^{12}$ -Käfig weisen auf eine Rotationsinhibition hin [216].

#### Rotationspotenziale von Methan in den vier Käfigen

Die Rotationspotenziale von Methan wurden in den vier verschiedenen bereits besprochen Käfigen untersucht. Dabei wurden die Potenziale mit und ohne Dispersionswechselwirkungen berechnet. In den Abbildungen E.2–E.5 und E.4–E.7 sind die Rotationspotenziale für Methan- und Kohlenstoffdioxidmoleküle gegen ihre zwei Rotationswinkel als Funktion der Käfig-Gast-Wechselwirkung aufgetragen. Zusätzlich wurden die Potenzialbarrieren berechnet und in den Abbildungen E.10–E.13 und E.12–E.15 dargestellt. Das Minimum wurde auf 0 kJ/mol gesetzt.

Dabei spiegelt  $\phi$  den Winkel der Rotation in der Gastmolekülebene wieder und  $\theta$  gibt die Rotation um den Normalenvektor dieser Ebene an.

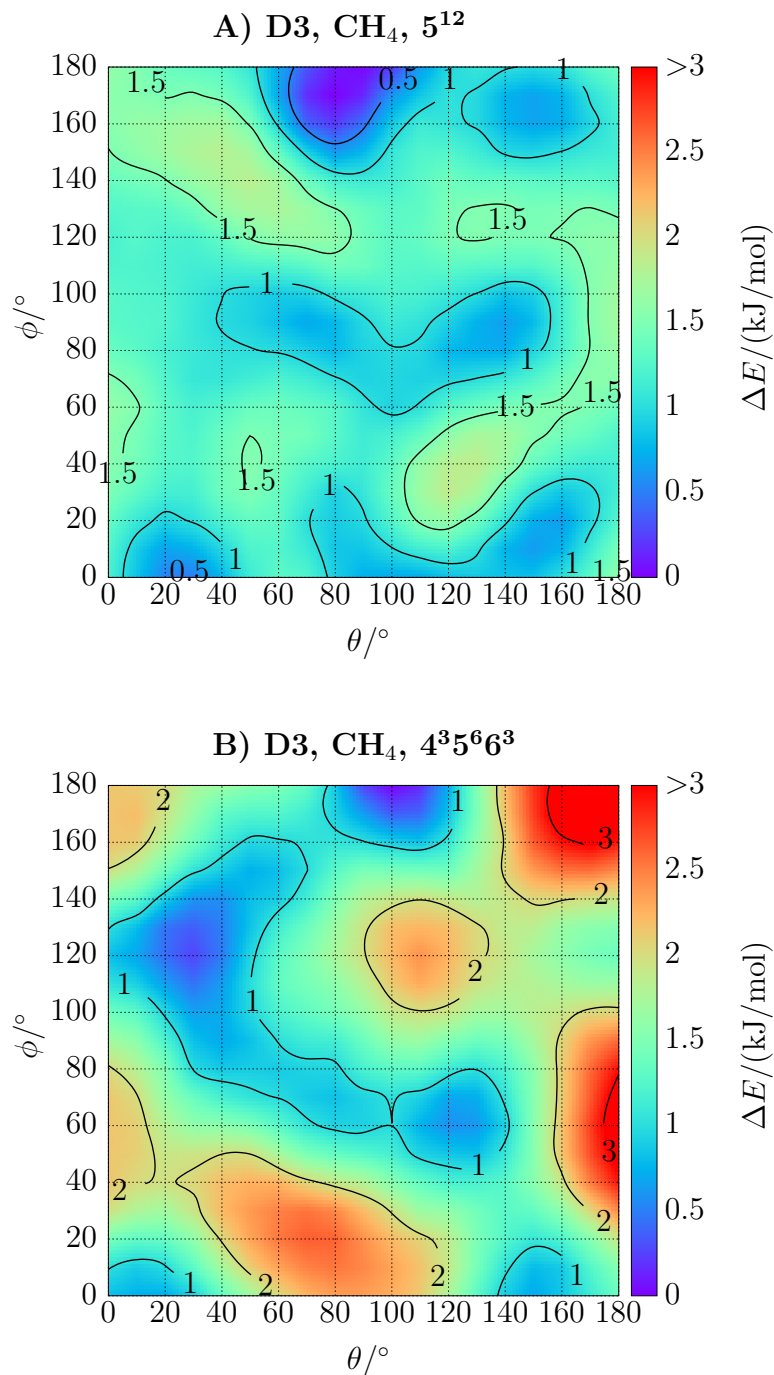
Die Ergebnisse zeigen für alle Käfige eine positive Wechselwirkungsstärke zwischen den Käfigen und Methan, für alle Rechnungen bei denen keine Dispersionswechselwirkung berücksichtigt wurde. Im Vergleich zu den dispersionskorrigierten Rechnungen sind die Gäste für alle Winkel attraktiv gebunden.

Die Potenzialbarrieren die überwunden werden müssen, um eine Rotation anzuregen, sind für die dispersionskorrigierten und nicht korrigierten Rechnungen annähernd gleich. Die Rotationsanregung ist somit unabhängig von der Dispersionswechselwirkung. Der Haupteinfluss ist somit auf Multipolwechselwirkungen zwischen den Käfigen und den Gästen zurückzuführen. Dazu berechnete Davidson Multipolwechselwirkungen zwischen verschiedenen Gästen und Käfigen [230]. Dennoch ist die Dispersionswechselwirkung für die Beschreibung von thermodynamischen Eigenschaften wichtig mit einzubeziehen, vgl. Abschnitt 5.1.3.

Die Energiehyperfläche für die Rotation von Methan im  $5^{12}$ -Käfig zeigt wenig ausgeprägte Minima und Maxima, vgl. Abbildung 5.4 und 5.5. Die stabilste Konfiguration wird gefunden, wenn alle Wasserstoffatome des Methans auf jeweils ein Sauerstoffatom des Käfigs zeigen. Die Konfiguration hat das Winkelpaar  $(80^\circ; 170^\circ)$ . Ein Maximum auf der Energiehyperfläche kann für das Winkelpaar von  $(120^\circ; 40^\circ)$  gefunden werden. Zwischenkonfigurationen führen zu lokalen Minima und Maxima. Je mehr Wasserstoffatome im Methan auf ein Sauerstoff des Käfigs zeigen, desto niedriger ist die Energie der Konfiguration. In dieser Arbeit liegen die Rotationsbarrieren für den  $5^{12}$ -Käfig nicht über 2 kJ/mol. Rotationsbarrieren bestimmt von Li et al. mittels dem vdW-DF-Funktional sind genauso hoch wie die in dieser Arbeit berechneten [48]. Mit Anwendung der Näherung der thermischen Energie eines Gases ergibt sich seine kinetische Energie zu  $(f/2)RT$ . Wobei ohne Berücksichtigung der Rotationsfreiheitsgrade  $f_{\text{CH}_4} = 3 + 2 \cdot 9$  Die freie Rotation des Methanmoleküls im  $5^{12}$ -Käfig kann demnach ab 23 K erfolgen.

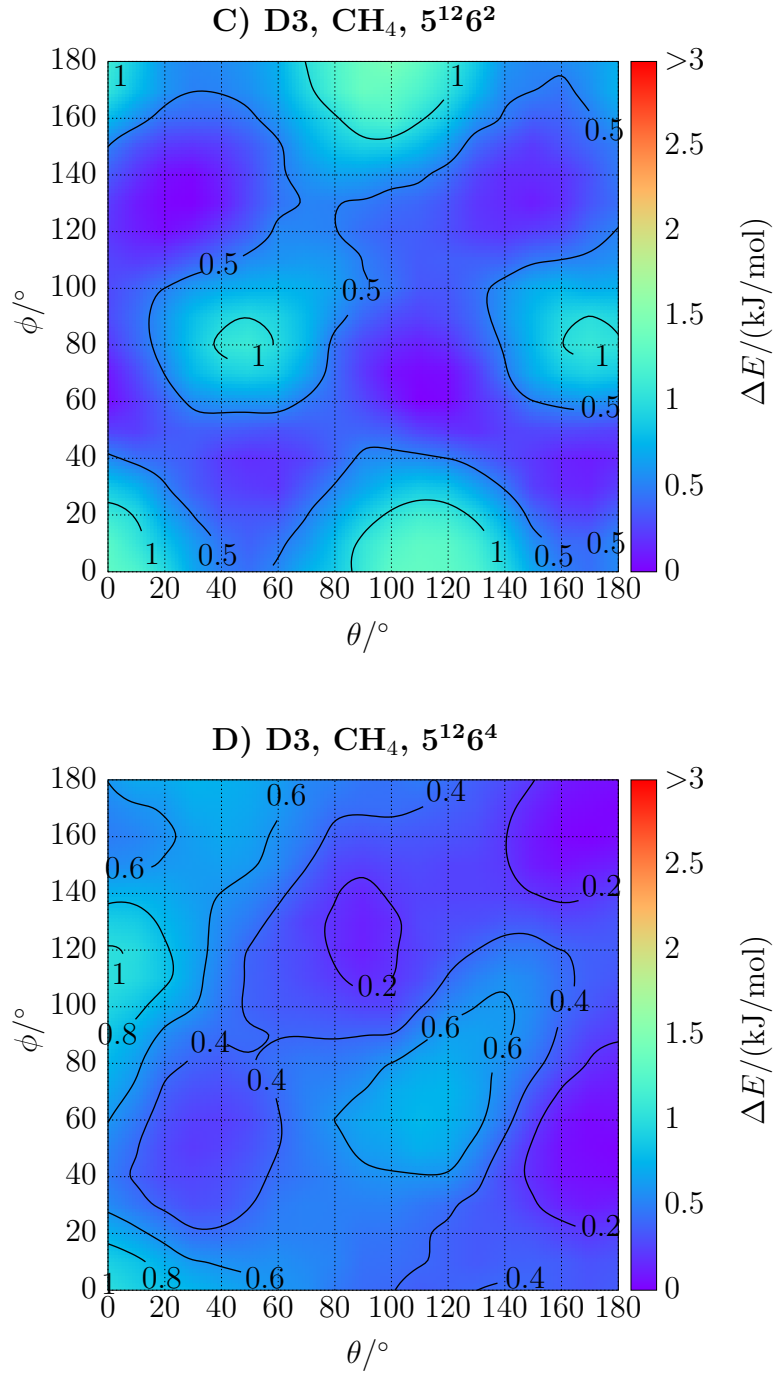
Der  $4^35^66^3$ -Käfig zeigt durch seine verschiedenen Flächenelemente ausgepräg-

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate



**Abbildung 5.4.:** Rotationsbarrieren von Methan im A) 5<sup>12</sup>- und B) 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>-Käfig berechnet mit D3-Korrektur.

### 5.1. Die Monoclatrathkfige des Methan und Kohlenstoffdioxid



**Abbildung 5.5.:** Rotationsbarrieren von Methan im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet mit D3-Korrektur.

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

tere Mini- und Maxima auf der Energiehyperfläche für die Rotation von Methan. Die Minimalkonfigurationen sind immer gleich aufgebaut, zwei Wasserstoffe des Methans zeigen jeweils auf ein Sauerstoffatom des Gitters, ein weiteres Wasserstoff zeigt auf die Bindung und das Vierte auf ein Sauerstoffatom in der hexagonalen Fläche. Winkelpaare für diese Konfigurationen sind  $(30^\circ; 120^\circ)$  und  $(110^\circ; 180^\circ)$ . Maxima werden erhalten, wenn die Wasserstoffatome des Methans auf die quadratischen Flächenelemente zusätzlich auf Bindungen und pentagonale Flächen zeigen. Dies tritt besonders in der Ebene  $(180^\circ; y^\circ)$  auf, in dieser liegen die quadratischen Flächen.

Die Rotationsbarrieren sind im  $4^35^66^3$ -Käfig im Gegensatz zum  $5^{12}$ -Käfig für Methan um 2 kJ/mol höher. Damit wäre eine freie Rotation des Methans ab 46 K möglich. Die erhöhten Barrieren hängen von den zu geringen Volumen des Käfigs und der Sauerstoffbindungsabstände ab.

Bei dem  $5^{12}6^2$ -Käfig wird eine stärkere Strukturierung der Energiehyperfläche beobachtet. Die Minima werden für alle Konfigurationen gefunden, bei denen die Wasserstoffatome des Methans auf Sauerstoffatome des Käfigs zeigen. Diese Minima wiederholen sich alle  $120^\circ$  in  $x$  bzw.  $180^\circ$  in  $y$  und geben die Käfig- und Gastsymmetrie wieder. Maxima werden immer dann erhalten, wenn ein Wasserstoffatom auf das Zentrum der hexagonalen Fläche und drei auf das Zentrum der pentagonalen Fläche zeigen. Die Rotationsbarrieren liegen für den  $5^{12}6^2$ -Käfig zwischen 1.0–1.6 kJ/mol, dies entspricht einer Anregungstemperatur von 11–18 K. Die niedrigeren Barrieren sind auf das erhöhte Volumen und die größeren Abstände zwischen dem Gast und Käfig zurückzuführen.

Für den größten untersuchten Käfig, dem  $5^{12}6^4$ -Käfig, konnte festgestellt werden, dass das absolute Minimum für die Konfiguration erhalten wird, wenn alle Wasserstoffatome des Methans auf das zentrale Sauerstoffatom eines 555-Dachs zeigen  $(180^\circ; 50^\circ)$ . Das globale Maximum wird erhalten, sobald alle Wasserstoffe auf das Zentrum der hexagonalen Grenze zeigen. Das Winkelpaar für diese Konfiguration ist  $(0^\circ; 110^\circ)$ . Die Rotationsbarrieren liegen erwartungsgemäß geringer als für alle anderen untersuchten Käfige. Bei einer maximalen Potenzialdifferenz von 0.7 kJ/mol beträgt die genäherte Rotationsanregungstemperatur 8 K.

### Rotationspotenzial von Kohlenstoffdioxid in den vier Käfigen

Die Rotationspotenziale vom Kohlenstoffdioxid sind gegenüber dem Methan weniger strukturiert und die Rotationsbarrieren liegen deutlich höher, siehe Abbildung 5.6 und 5.7.

Der  $5^{12}$ -Käfig hat für die Rotation ein ausgeprägtes Minimum und Maximum. Diese können jedoch nicht direkt verschiedenen Konfigurationen zugeordnet werden, wie beim Methan. Die Symmetrie bedingt drei Hauptausrichtungen beider Sauerstoffe des Kohlenstoffdioxids und zeigen jeweils auf zwei Sauerstoffatome des Käfigs, oder auf eine Bindung bzw. auf die Zentren der Flächenelemente. Von diesen Elementen gibt es jeweils 10 Ausrichtungen, für eine Rotation beider Win-

### 5.1. Die Monoclatratkäfige des Methan und Kohlenstoffdioxid

kel um  $180^\circ$ . Dies entspräche einer Fläche von 10 Minima und Maxima. Gefunden werden jeweils nur ein ausgeprägtes Mini- und Maximum, bei dem Winkelpaar  $(140^\circ; 160^\circ)$  und  $(40^\circ; 120^\circ)$ . Dies entspricht jeweils der gleichen Konfiguration, bei der die Sauerstoffatome des Kohlenstoffdioxid auf zwei Sauerstoffatome des Käfigs zeigen. Diese Extrempunkte können durch die Dipol-Quadrupol Wechselwirkung erklärt werden, die für die beschriebenen Konfigurationen minimal bzw. maximal werden. Dies bedeutet im Rückschluss, dass die Multipolwechselwirkung zwischen dem Käfig und den Gästen eine zentrale Rolle spielt. Mit der Änderung der Multipolmomente des Käfigs ändern sich auch die Rotationspotenziale.

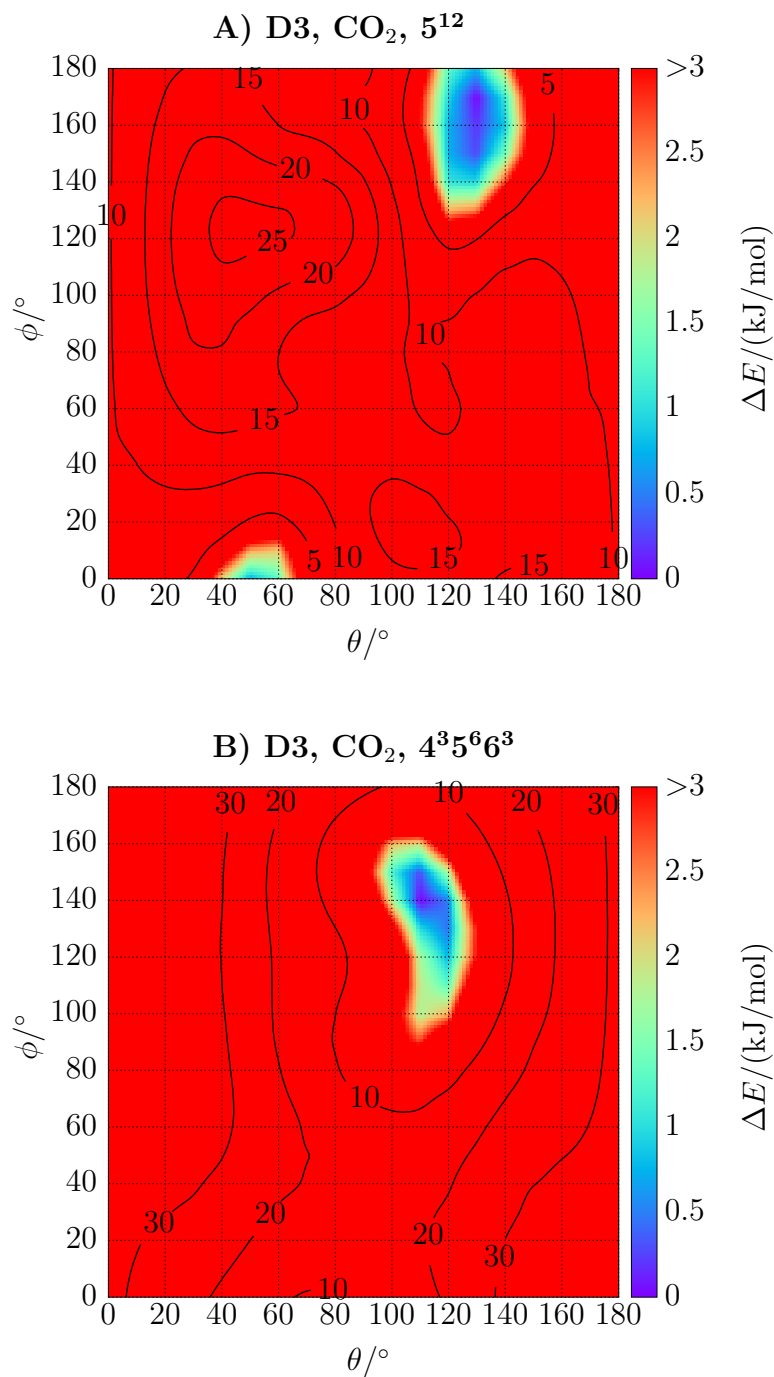
Der Betrag des Dipolmoments des  $5^{12}$ -Käfig dieser Arbeit liegt mit 5.309 D im Mittelfeld. Arbeiten von Kirov et al. zeigten für den  $5^{12}$ -Käfig Dipolmomente zwischen 0–13 D [231]. Folgearbeiten beweisen, dass die Elementarzellen des Strukturtyps SI und SII modelliert werden können ohne ein Dipolmoment zu besitzen [232]. Auch die Arbeit von Izquierdo-Ruiz et al., die ebenfalls für Kohlenstoffdioxid Rotationspotenziale berechneten, erklären das Verhalten nicht und versicherten ohne Angabe von Dipolmomenten, dass die Ergebnisse unabhängig von der Wasserstoffordnung des Käfigs sind [51].

In dieser Arbeit wurde zusätzlich untersucht, wie sich der Betrag des Gesamtdipolmoments des Supermoleküls mit der Rotation ändert. Es kann beobachtet werden, dass die Mini- und Maxima in der Region auftreten in der auch das Gesamtdipolmoment maximal wird. Dargestellt sind die Veränderungen des Betrages des Dipolmoments in Anhang E.17. Dadurch werden Rotationsbarrieren vorrangig von den Multipolwechselwirkungen verursacht und nicht von der Dispersionswechselwirkung. Für Moleküle mit Dipol- und Quadrupolmomenten werden diese zum Hauptfaktor in der Rotation. Hat der Käfig kein Dipolmoment so sinken die Rotationsbarrieren ab und sind nur noch von der Ausrichtung des Moleküls abhängig.

Das Rotationspotenzial für Kohlenstoffdioxid im  $5^{12}6^2$ -Käfig ist verhältnismäßig einfach strukturiert. Es wird ein Dipolmoment des leeren Käfigs von 0.201 D berechnet. Dies bedeutet nach der neu aufgestellten These, dass eine Orientierungsabhängigkeit in dem Potenzial sichtbar sein müsste, da sie nicht durch statische Dipol-Quadrupol Wechselwirkungen überlagert wird. Zeigen die Sauerstoffatome des Kohlenstoffdioxids auf die Sauerstoffatome, die nicht in hexagonalen Flächenelementen eingebunden sind, ist die Wechselwirkung minimal. Zeigen diese Sauerstoffe auf die Sauerstoffatome der hexagonalen Flächen, ist die Wechselwirkungsenergie maximal.

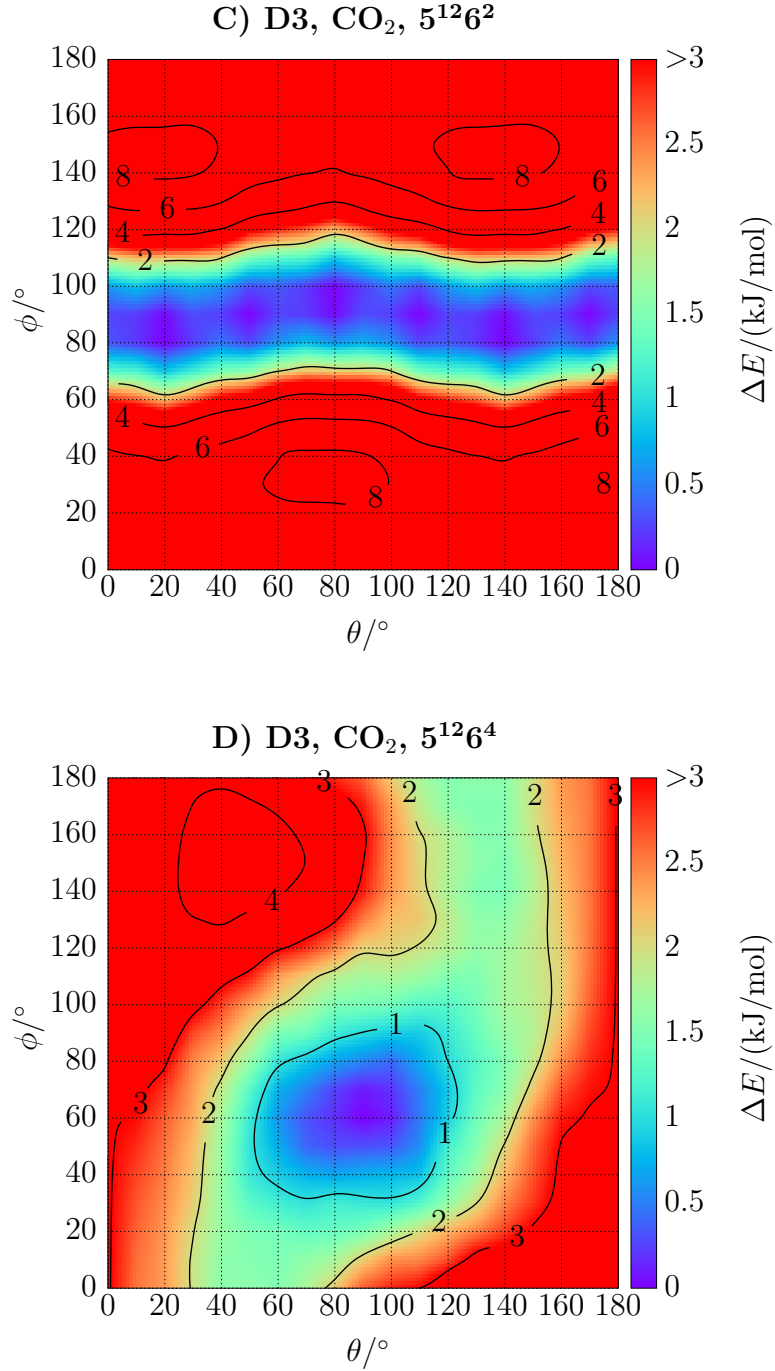
Die geringste Energie haben die Konfiguration parallel zu den hexagonalen Grenzflächen, beim Winkelpaar von  $(x; 90^\circ)$ . Die Rotationsbarrieren liegen bei 0.2 kJ/mol, dies entspricht einer genäherten Anregungstemperatur von 5 K in dieser Ebene. Eine Rotation um die Ebene senkrecht zu den hexagonalen Flächen hat eine Barriere von 9 kJ/mol und ist somit in der Rotation gehemmt. Die Auslenkung der Rotation aus dieser Ebene parallel der hexagonalen Flächen von mehr als  $20^\circ$  übersteigt die Rotationsbarrieren von 3 kJ/mol. Die Neutronenstreu-

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate



**Abbildung 5.6.:** Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im A) 5<sup>12</sup>- und B) 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>-Käfig berechnet mit D3-Korrektur.

### 5.1. Die Monoclatrathkfige des Methan und Kohlenstoffdioxid



**Abbildung 5.7.:** Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet mit D3-Korrektur.



## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

experimenten von Udachin et al. [216] lassen den Schluss zu, dass alle Rotationen in den Käfigen gehemmt sind, die in unserem Modell und Rechenverfahren Rotationsbarrieren von  $>3\text{ kJ/mol}$  haben.

Die Rotation im  $5^{12}6^4$ -Käfig des Kohlenstoffdioxids hat wieder, wie im  $5^{12}$ -Käfig, ein Maximum und Minimum auf der Rotationsfläche. Vergleiche des  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig zeigen gewisse Parallelen. So hat der  $5^{12}6^4$ -Käfig ein Dipolmoment von  $9.63\text{ D}$  und somit den höchsten Wert in den untersuchten Käfigen. Das Minimum liegt bei einer Konfiguration in der beide Sauerstoffmoleküle des Gastes auf das Sauerstoffatom im Zentrum eines 556-Dachs zeigen, beim Winkelpaar  $(90^\circ; 60^\circ)$ . Winkelverschoben liegt auch das Maximum auf der Energiehyperfläche in der gleichen Konfiguration wie das Minimum, beim Winkelpaar  $(40^\circ; 150^\circ)$ . Wegen den größeren Abständen in dem  $5^{12}6^4$ -Käfig ist der Einfluss der Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung geringer als im  $5^{12}$ -Käfig. Deshalb wird keine tetraedrische Symmetrie für das Rotationspotenzial gefunden. Die Rotation von Kohlenstoffdioxid im  $5^{12}6^4$ -Käfig kann in einer Ebene mit Rotationsbarrieren von  $1.7\text{ kJ/mol}$  stattfinden. Freie Rotationen können erst ab einer thermischen Energie von  $4\text{ kJ/mol}$  auftreten.

## 5.2. Das $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

Das  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat besteht aus einem  $5^{12}$ - und vier  $5^{12}6^2$ -Käfigen. Es existieren 20 verschiedene Besetzungspermutationen in den fünf Käfigen für Methan bzw. Kohlenstoffdioxid. An diesen Strukturen können besetzungsabhängige Wechselwirkungsenergien zwischen dem Käfig und seinen Gästen bzw. zwischen den Gästen studiert werden. Diese größere Struktur hat einige Vorteile. So werden z.B. mehr Wasserstoffbrücken ausgebildet, besonders für den zentralen  $5^{12}$ -Käfig und den angrenzenden  $5^{12}6^2$ -Käfigen. Daraus lässt sich ableiten, inwiefern benachbarte Käfige und Gäste Einfluss auf die eingelagerten Gäste nehmen. Somit können besetzungszahlabhängige IR/Raman-Frequenzen berechnet und Einflüsse direkt mit den experimentellen Spektren verglichen werden.

### 5.2.1. Die Käfig-Gast-Wechselwirkung im $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

Die  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Strukturen wurden erstmals systematisch für die Besetzung vom Methan von Polet et al. untersucht [47]. In der Arbeit von Polet et al. wurden die Wechselwirkungsenergien für Methan und dem Gitter sowie die freien Reaktionsenthalpien für ausgewählte Konfigurationen bestimmt. Dabei fielen bestimmte Konfigurationen auf, die eine größere Stabilisierung erfahren als andere. Diese Unterschiede wurden allerdings nicht aufgeklärt. In dieser Arbeit wurden die Untersuchungen auf Kohlenstoffdioxid ausgeweitet und zusätzlich wurde versucht die Energieunterschiede zu beschreiben und mit experimentellen Ramanspektren abzugleichen.



### Methan im $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

In Abbildung 5.8 sind die Käfig-Gast-Wechselwirkungen für Methan für verschiedene Permutationen dargestellt. Es kann beobachtet werden, dass bei Besetzung des  $5^{12}$ -Käfigs die Wechselwirkungsenergie  $E/n$  abgesenkt wird. Die Käfig-Gast-Wechselwirkung im  $5^{12}$ -Käfig ist gegenüber dem  $5^{12}6^2$ -Käfig um 5.6 kJ/mol stabiler in der  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Struktur. Die Differenz der Käfig-Gast-Wechselwirkung in den Monokäfigen beträgt 4.9 kJ/mol. Der Vergleich zwischen dem  $5^{12}6^2$ -Käfig als Monoclathrat und dem  $5^{12}6^2$ -Käfig in der  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Struktur liegt je nach Besetzungspermutation zwischen 0.8–1.2 kJ/mol. Diese Differenz ist für den  $5^{12}$ -Käfig größer und liegt bei 1.3 kJ/mol.

Diese zusätzliche Wechselwirkung wird durch die zusätzliche langreichweitige Wechselwirkung mit der zweiten Hydrathülle und anderen Gästen verursacht. Desweiteren spielen Additionsfehler eine Rolle, die der supermolekulare Ansatz verursacht. Der Beitrag dieser in dem Strukturkomplex hat einen Anteil an der Gesamtwechselwirkung von 4 %. Wird davon ausgegangen, dass die Käfige mit jeweils 12 bzw. 14 Käfigen in der Struktur koordiniert sind, könnte dieser Anteil bis zu 10 % der Gesamtwechselwirkung ausmachen. In der Arbeit von Loboda et al. wurde eine Abnahme der Wechselwirkungsstärke mit zunehmender Hydratation der Gäste und eine Zunahme des Gesamtdipolmomentes der Struktur beobachtet [45]. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Eine mögliche Erklärung sind die fehlenden Dispersionswechselwirkungen in der Arbeit von Loboda et al., das verwendete semiempirische Optimierungsverfahren (PM3) und die anschließenden Single-Point-Rechnung mit B3LYP/3-21G [45].

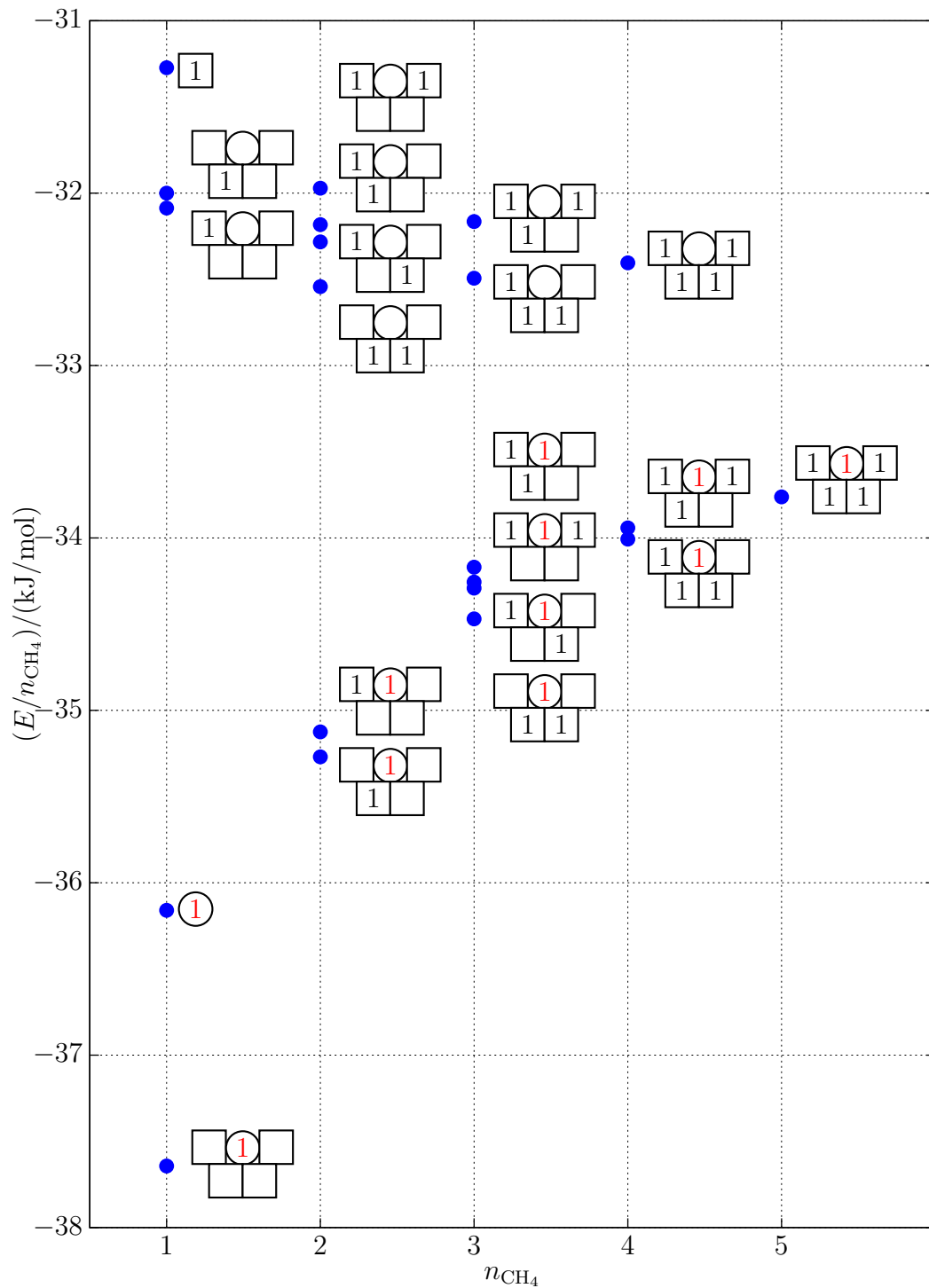
Der zweite Punkt ist die Feinstruktur von benachbart besetzten Käfigen in der  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Struktur. Wenn zwei Methanmoleküle jeweils zwei angrenzende  $5^{12}6^2$ -Käfige besetzen, die über eine hexagonale Fläche verbunden sind, sinkt die Gesamtwechselwirkung gegenüber Permutationen mit nicht benachbart besetzten Käfigen. Dieser Einfluss kann auf eine Gast-Gast-Wechselwirkung zurückgeführt und soll im nächsten Abschnitt 5.3 diskutiert werden.

### Kohlenstoffdioxid im $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

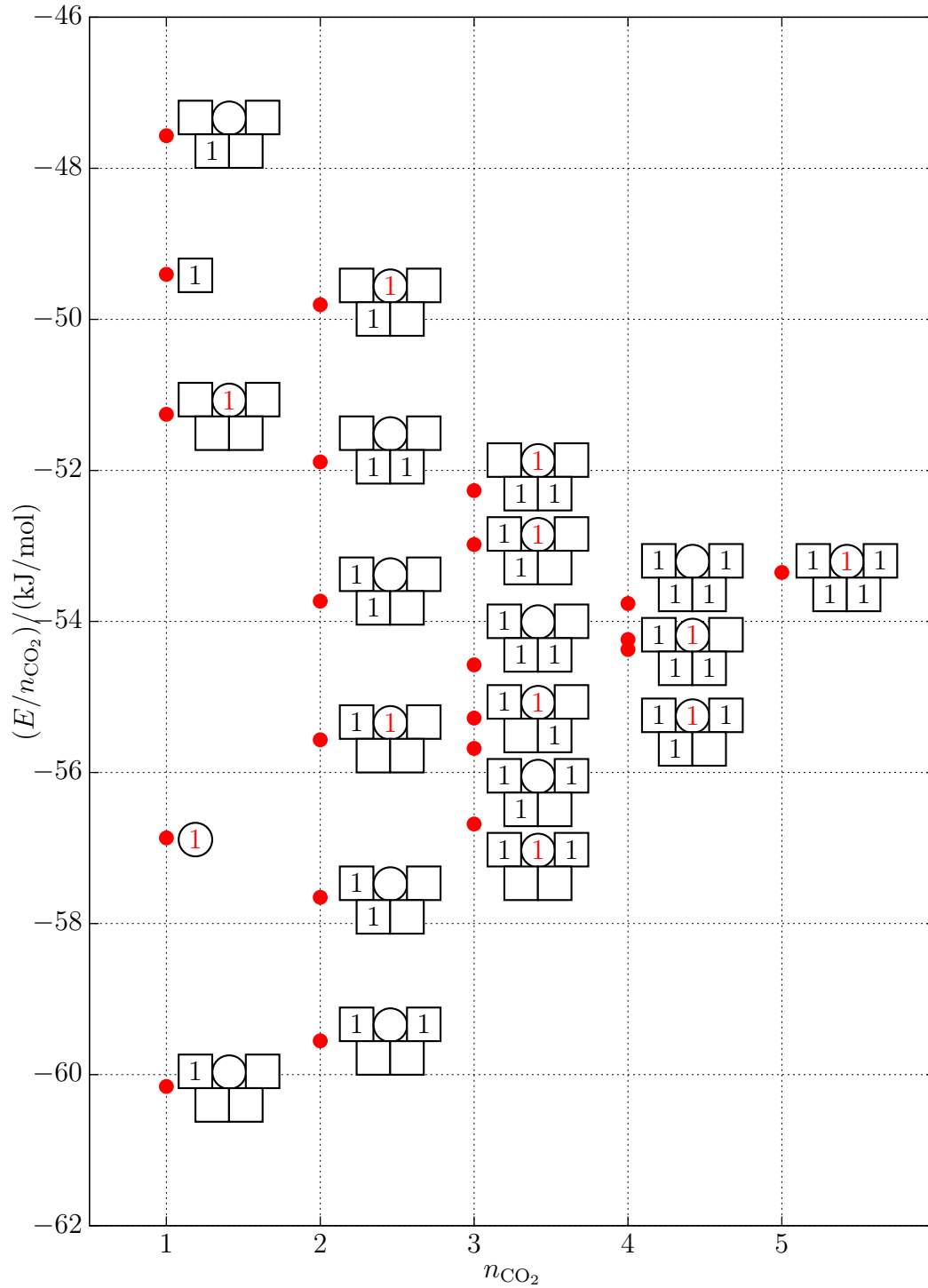
In Abbildung 5.9 sind die Käfig-Gast-Wechselwirkungen für die Besetzungspermutationen des Kohlenstoffdioxids in dem  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat dargestellt. Methan hat eine klare Strukturierung für die verschiedenen Besetzungspermutationen, sowohl für die Erklärung der Feinstruktur der verschiedenen Permutationen als auch im Vergleich zu den Monoclathratstrukturen, Kohlenstoffdioxid dagegen nicht.

In der Arbeit von Polet et al. zeigen sich geringe Unterschiede zwischen verschiedenen Optimierungsverfahren in der  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Struktur. In dieser Arbeit konnten für die verschiedenen Kohlenstoffdioxidpermutationen in der  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Struktur nur geringe Optimierungserfolge erzielt werden. Diese Strukturen wurden mehrfach optimiert mit unterschiedlichen Kohlenstoffdioxidkonfigurationen. Dennoch

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate



**Abbildung 5.8.:** Dargestellt sind 19 verschiedene Besetzungspermutationen für die Methan-Käfig-Wechselwirkung in dem  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat. Wobei der  $5^{12}$ -Käfig als Kreis und der  $5^{12}6^2$ -Käfig als Quadrat dargestellt wird. Ist der Käfig besetzt trägt dieser in dem jeweiligen Symbol seine Besetzungszahl.



**Abbildung 5.9.:** Dargestellt sind 19 verschiedene Besetzungspemutationen für Kohlenstoffdioxid-Käfig-Wechselwirkung in dem  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat. Wobei der  $5^{12}$ -Käfig als Kreis und der  $5^{12}6^2$ -Käfig als Quadrat dargestellt wird. Ist der Käfig besetzt trägt dieser in dem jeweiligen Symbol seine Besetzungszahl.

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

kam es häufig dazu, dass sich ein bis zwei  $5^{12}6^2$ -Käfige in denen sich ein Kohlenstoffdioxidmolekül befindet ein Wassermolekül in den Käfig knickt, ohne dabei das Wasserstoffbrückennetzwerk aufzubrechen. Tritt das Umklappen des Wassermoleküls in einem besetzten Käfig auf, so wird die Käfig-Gast-Wechselwirkung reduziert.

Im Vergleich der besetzten Mono- und der einfach besetzten  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrate, werden Unregelmäßigkeiten beobachtet. So haben verschiedene Einfachbesetzungen von  $5^{12}6^2$ -Käfigen in dem  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat unterschiedliche Energien. Steigt die Anzahl benachbarter Käfige, so steigt die Käfig-Gast-Wechselwirkungsenergie um bis zu 12 kJ/mol, vgl. Abbildung 5.9. Gleichzeitig ist die Besetzung des  $5^{12}$ -Käfig in dem  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat nicht die stabilste Konfiguration, so wie es bei den Monoclathraten der Fall ist.

Es gibt keine erkennbare strukturierte Feinstruktur, wie bei den Methanpermutationen. Benachbart besetzte  $5^{12}6^2$ -Käfige haben keine geringere Energie als nicht benachbart besetzte Käfige. Obwohl erwartungsgemäß Kohlenstoffdioxid stärkere Gast-Gast-Wechselwirkungen ausbilden müssten.

Die Aufspaltung der Gesamtwechselwirkung je Gastmolekül für verschiedene Besetzungspermutationen vom Kohlenstoffdioxid kann jedoch mit dem Betrag des Dipolmoments der Endstruktur erklärt werden. Ist das Dipolmoment der Struktur groß, wird eine höhere Käfig-Gast-Wechselwirkung beobachtet. Dieser Sachverhalt zeigt sich schon bei den Rotationspotenzialen. Diese verändern sich mit Veränderungen der Dipolmomente in den Käfigen. Somit scheint die Dipol-Quadrupol Wechselwirkung in den Käfigstrukturen eine entscheidende Rolle zu haben. Das experimentell ermittelte spurlose Quadrupolmoment liegt bei  $xx = 2.139$ ,  $yy = 2.139$ ,  $zz = -4.278$  für Kohlenstoffdioxid [233]. Die berechneten spurlosen Quadrupolmomente, die mittels B3LYP/6-31+G\* ermittelt wurden, liegen bei  $xx = 1.611$ ,  $yy = 1.611$ ,  $zz = -3.222$  für ein Kohlenstoffdioxidmolekül. Somit liegen sie leicht unter den experimentellen Werten. Die Orientierung und die Wechselwirkungsstärke des Kohlenstoffdioxids in dem  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Käfigverband hängt von dem Dipolmomenten ab, die die Käfige aufbauen. Die Abstandsabhängigkeit für Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen für rotierende Moleküle liegt bei  $1/r^8$  und somit im Abstandsbereich zwischen Käfig und Gast.

Das Methan besitzt ein Oktupolmoment, welches weniger relevant für die Gesamtwechselwirkung ist. Die Abstandsabhängigkeit der Dipol-Oktupol-Wechselwirkung ist deutlich geringer mit  $1/r^{10}$ . Sie liegt im Allgemeinen in der Größenordnung einer Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung [234]. Damit sind die Wechselwirkungsstärken für Methanmoleküle mit der Käfigwand weniger abhängig vom Dipolmoment des Käfigs.

## 5.3. Gast-Gast-Wechselwirkung

Davidson bemerkte, dass Gast-Moleküle vorwiegend wechselwirken, wenn diese ein Dipolmoment besitzen [230]. Die drei untersuchten Gäste Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, besitzen lediglich Oktupol- bzw. Quadrupolmomente. Nach dieser Sichtweise sollten die Gäste zu weit voneinander entfernt sein, um über statische Pole miteinander wechselwirken zu können. Als erstes sollen die Käfigabstände in dem Strukturtyp SI betrachtet und daraus geschlussfolgert werden, inwiefern Gast-Gast-Wechselwirkungen einen Beitrag zur Gesamtstabilität leisten.

In dem Strukturtyp SI gibt es drei verschiedene Schwerpunktsabstände zwischen den Käfigen. Der erste Abstand mit  $6.0 \text{ \AA}$  ist zwischen zwei  $5^{12}6^2$ -Käfigen über die hexagonale Fläche verbunden. Der zweite Abstand mit  $7.4 \text{ \AA}$  ist zwischen zwei  $5^{12}6^2$ -Käfigen über eine pentagonale Fläche verknüpft und der letzte Abstand mit  $6.7 \text{ \AA}$  zwischen dem  $5^{12}$ -Käfig und  $5^{12}6^2$ -Käfig. Im Strukturtyp SI sind nie zwei  $5^{12}$ -Käfige benachbart.

Im Strukturtyp SII werden folgende Schwerpunktskäfingabstände erhalten:  $5^{12}-5^{12} = 6.1 \text{ \AA}$ ,  $5^{12}-5^{12}6^4 = 7.2 \text{ \AA}$  und  $5^{12}-5^{12}6^4 = 7.5 \text{ \AA}$ . Diese Abstände fallen im Strukturtyp SI im Vergleich zum Strukturtyp SII geringer aus.

Zudem sei bemerkt, dass besonders für Dispersionswechselwirkungen die Abstände je nach Konfiguration um bis zu  $2 \text{ \AA}$  geringer ausfallen können, da z.B. zwei Sauerstoffatome eines Kohlenstoffdioxidmoleküls zueinander stehen können.

### 5.3.1. Gast-Gast-Wechselwirkungen im $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

Die Gast-Gast-Wechselwirkung sollte für Kohlenstoffdioxid höher ausfallen als für Methan. Zudem sollten Konfigurationen bevorzugt sein bei denen Käfige benachbart besetzt sind oder wenn die Käfigschwerpunktsabstände klein ausfallen. Im Anhang G.2 und G.1 sind die Gast-Gast-Wechselwirkungen in der  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Struktur dargestellt.

#### Methan-Methan Wechselwirkung im $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

Es wurde berechnet, dass mit steigender Methanbesetzung im  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat die Gast-Gast-Wechselwirkung je Gast ( $E/n$ ) zunimmt. Die Gast-Gast-Wechselwirkung ( $E/n$ ) liegt für die Vollbesetzung bei  $0.19 \text{ kJ/mol}$ . Werden zwei benachbarte  $5^{12}6^2$ -Käfige durch eine hexagonale Grenzfläche verbunden, liegt die Gast-Gast-Wechselwirkung jedoch nur im Mittelfeld. Der größte Beitrag zur Gast-Gast-Wechselwirkung wird durch benachbarte  $5^{12}-5^{12}6^2$ -Käfige erhalten. Konfigurationen bei denen die Gastmoleküle maximal weit von einander entfernt sind, haben keinen Beitrag zur Wechselwirkung.

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

Daraus lässt sich abschätzen, dass für einen vollbesetzten Strukturtyp SI die Gast-Gast-Wechselwirkung für den  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfig ungefähr 5 % der Gesamtwechselwirkung ausmachen würden.

### Kohlenstoffdioxid-Kohlenstoffdioxid-Wechselwirkung im $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

Die Gast-Gast-Wechselwirkung von Kohlenstoffdioxid ist um den Faktor zwei stärker ausgeprägt als für Methan. Die vollbesetzte Konfiguration des  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrats hat jedoch nicht die höchste Gast-Gast-Wechselwirkung je Gastmolekül. Stattdessen weist sie eine Besetzungspermutation auf bei dem der zentrale  $5^{12}$ -Käfig und zwei benachbarte  $5^{12}6^2$ -Käfige, die durch ihre hexagonale Fläche verbunden sind, besetzt sind. Die Wechselwirkung dieser Konfiguration liegt bei  $-0.36$  kJ/mol. Wohingegen die vollbesetzte Permutation gerade eine Wechselwirkungsenergie je Gast von  $-0.21$  kJ/mol aufweist.

Permutationen bei denen  $5^{12}6^2$ -Käfige über eine hexagonale Grenze benachbart sind, zeigen tendenziell höhere Gast-Gast-Wechselwirkungen. Viele Permutationen können nicht erklärt werden, so zeigen z.B. Permutationen wie die 111-00 keine Gast-Gast-Wechselwirkung. Dies spricht für eine starke Abhängigkeit der Orientierung des Kohlenstoffdioxids in den verschiedenen Käfigen.

Für einen vollbesetzten Strukturtyp SI ergeben sich eine Gast-Gast-Wechselwirkung von ebenfalls knapp 5 % der Gesamtwechselwirkung.

### 5.3.2. Gestörte Gast-Gast-Potenziale

Zur Vertiefung der Gast-Gast-Wechselwirkung und um mögliche Additionsfehler im supermolekularen Ansatz abzuschätzen, wurden Gast-Gast-Potenziale berechnet, die durch eine pentagonale bzw. hexagonale Grenzschrift gestört sind. Die gestörten Gast-Gast-Potenziale sind in Anhang F.1 für Methan bzw. F.2 und F.3 für Kohlenstoffdioxid einzusehen.

Bei der Betrachtung sollen besonders die relevanten Abstände besprochen werden. Die gestörten Gast-Gast-Potenziale im langreichweitigen Bereich zwischen  $6\text{--}8$  Å liegen für beide Gäste, Methan und Kohlenstoffdioxid, in einer ähnlichen Größenordnung. Wobei Kohlenstoffdioxid bei  $6$  Å eine Gast-Gast-Wechselwirkung von maximal  $-0.31$  kJ/mol und minimal von  $-0.1$  kJ/mol in Abhängigkeit verwendeter Methoden und Baissätze hat. B3LYP-Methoden errechnen tendenziell höhere Wechselwirkungsstärken. Bei einem Gast-Gast-Abstand von  $6$  Å werden für die gestörte Methan-Methan-Wechselwirkung maximal  $-0.28$  kJ/mol und minimal von  $-0.1$  kJ/mol ebenfalls in Abhängigkeit der Methode berechnet.

Steigt der Abstand auf  $>7.4$  Å so können Wechselwirkungsenergien von unter  $0.05$  kJ/mol beobachtet werden. Diese sind jenseits der DFT-Genauigkeit. Es ist davon auszugehen, dass Gast-Gast-Wechselwirkungen zwischen zwei  $5^{12}6^4$ -,  $5^{12}$ - $5^{12}6^4$ - und zwischen zwei  $5^{12}6^2$ -Käfigen vermittelt durch eine pentagonale Grenzfläche nicht auftreten können, weil die Abstände zwischen den Molekülen zu groß werden.

Der Einfluss der pentagonalen Grenzschicht ist tendenziell größer als die der hexagonalen Grenzschicht, im Durchschnitt um 0.03 kJ/mol. Das gilt unabhängig vom Gastmolekül.

#### 5.3.3. Gast-Gast-Wechselwirkung für die komplette Koordinationssphäre

In diesem Abschnitt wurde getestet wie sich die Gast-Gast-Wechselwirkung verhält, wenn jeder benachbarte Käfig mit einem der beiden Gäste gefüllt werden würde. Die Strukturen wurden so aufgebaut, dass nur die erste Gastsphäre und das Monoclatrathat aufgebaut wurde. Die Gastsphäre wurde auf die exakten Gitterplätze gesetzt.

Der  $5^{12}$ -Käfig ist zwölfmal mit Gästen koordiniert, wobei alle Gäste sich in  $5^{12}6^2$ -Käfigen befinden. Die Gast-Koordinationssphären-Wechselwirkungsstärke liegt für Methan bei -1.59 kJ/mol für B3LYP-D3/6-31+G\* und bei -0.67 kJ/mol für M062x-D3/def2qzvp. Werden die Rechnungen nicht Dispersionskorrigiert so werden -0.20 kJ/mol und -0.45 kJ/mol für die Wechselwirkungsstärke erhalten. Der Anteil an Dispersionswechselwirkung liegt somit für B3LYP-D3/6-31+G\* bei -1.4 kJ/mol und der Anteil der Multipolwechselwirkung bei -0.20 kJ/mol. Das entspricht einem Wechselwirkungsbeitrag von 4 % der Gesamtwechselwirkung.

Für Kohlenstoffdioxid im  $5^{12}$ -Käfig werden tendenziell höhere Werte erhalten. So liegt der Beitrag für Kohlenstoffdioxid bei -5.38 kJ/mol für B3LYP-D3/6-31+G\* und bei -3.55 kJ/mol für die nicht dispersionskorrigierte B3LYP-Rechnung. Der Anteil an Dispersionswechselwirkung ist ähnlich dem des Methans. Hinzu kommen jedoch Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen des Kohlenstoffdioxids. Diese wurden für die Funktionale M062x-D3/def2qzvp und M062x/def2qzvp zu -1.59 kJ/mol und -0.22 kJ/mol berechnet. Dies entspricht einem Wechselwirkungsbeitrag von 4–9 % der Gesamtwechselwirkung.

Der  $5^{12}6^2$ -Käfig wurde vierzehnfach mit Gästen koordiniert. Wobei vier  $5^{12}$ -Käfige und zehn  $5^{12}6^2$ -Käfige besetzt wurden. Für Methan werden dabei Wechselwirkungen mit der Gastsphäre von -1.46 kJ/mol mit und -0.10 kJ/mol ohne Dispersionskorrektur für die B3LYP-D3/6-31+G\* Methode ermittelt. Für M062x/def2qzvp werden mit und ohne Dispersionskorrektur die Energien von -0.76 kJ/mol und +0.32 kJ/mol berechnet. Damit liegt der Anteil der Gast-Gast-Wechselwirkung für vollbesetzte Nachbarkäfige bei unter 4 %.

Für Kohlenstoffdioxid im  $5^{12}6^2$ -Käfig liegt der Anteil der Gast-Gast-Wechselwirkung bei -3.80 kJ/mol mit und -1.97 kJ/mol ohne Dispersionskorrektur für B3LYP-D3/6-31+G\*. Für M062x/def2qzvp werden mit und ohne Dispersionskorrektur -0.86 kJ/mol und +0.45 kJ/mol erhalten. Der Anteil der Multipolwechselwirkung hängt natürlich von der Orientierung der Kohlenstoffdioxidmoleküle um den Käfig ab und variiert je nach verwendeter Methode. Der Anteil der Gast-Gast-Wechselwirkung vollbesetzter Nachbarkäfige liegt bei etwa 4 %.

## 5.4. Raman/IR-Berechnungen für Methan- und Kohlenstoffdioxid-Clathrate

Dieser Abschnitt behandelt Einflussfaktoren auf die Molekülschwingungen, die sich mittels IR/Raman-Messungen detektieren lassen. In diesem Abschnitt werden die theoretischen und experimentellen Spektren und die sich daraus ergebenden Fragen in Kürze dargestellt.

Experimentelle Ramanspektren von Methanclathraten zeigen für die symmetrische Streckschwingung des Methans eine Aufspaltung. Diese Aufspaltung kann auf eine unterschiedliche Besetzung in den Käfigen zurückgeführt werden [23, 169]. Die symmetrische Streckschwingung im Methan liegt für den  $5^{12}$ -Käfig bei  $\tilde{\nu} = 2915 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig bei  $\tilde{\nu} = 2927 \text{ cm}^{-1}$  und für den  $5^{12} 6^2$ - bzw.  $5^{12} 6^4$ -Käfig bei  $\tilde{\nu} = 2904 \text{ cm}^{-1}$  [235]. Tulk et al. bemerkten, dass sich mit kleinen Änderungen der chemischen Umgeben auch die symmetrische Streckschwingung von Methan ändert [236]. Dies zeigt sich im Spektrum für Mischungen mit Tetrahydrofuran und Benzol [169].

Die Kohlenstoffdioxidclathrate sollten sich ähnlich Verhalten, wie die Methananaloga. Die ersten Arbeiten wurden von Fleyfel et al. ausgeführt. Dabei wurde herausgefunden, dass die asymmetrische Streckschwingung im Kohlenstoffdioxidmolekül in einer niederkonzentrierten Mischung mit Ethylenoxid zwei Beiträge hat. Dies spricht dafür, dass sowohl der große als auch der kleine Käfig besetzt wird. Im Strukturtyp SI wird für den  $5^{12}$ - und  $5^{12} 6^2$ -Käfig die folgenden asymmetrischen Streckschwingungen erhalten,  $2335 \text{ cm}^{-1}$  und  $2347 \text{ cm}^{-1}$  [22]. Im Strukturtyp SII wurden im  $5^{12}$ - und  $5^{12} 6^4$ -Käfig eine asymmetrische Streckschwingungsfrequenz von  $2337$  und  $2349 \text{ cm}^{-1}$  gefunden [237, 238]. In der Arbeit von Sum et al. konnte allerdings für den Strukturtyp SI nicht für jeden der beiden Käfige eine Bande beobachtet werden, woraus geschlossen wurde, dass die  $5^{12}$ -Käfige nicht besetzt werden [169].

Aus der fehlenden zweiten Bande entstand für die verschiedenen Käfige ein theoretischer Streit. Hori et al. berechneten z.B. Schwingungsfrequenzen. Dabei konnte zwar für Methan eine Differenz von  $12 \text{ cm}^{-1}$  bei der symmetrischen Streckschwingung berechnet werden. Für die asymmetrische Streckschwingung des Kohlenstoffdioxid konnte dagegen lediglich eine Differenz von  $3 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden [239]. Zum gleichen Schluss kamen die DFT-Berechnungen von Vidal-Vidal et al. und Cia et al. [240, 241]. Zum gegenteiligen Schluss kamen die Arbeiten von Izquierdo-Ruiz et al. [51].

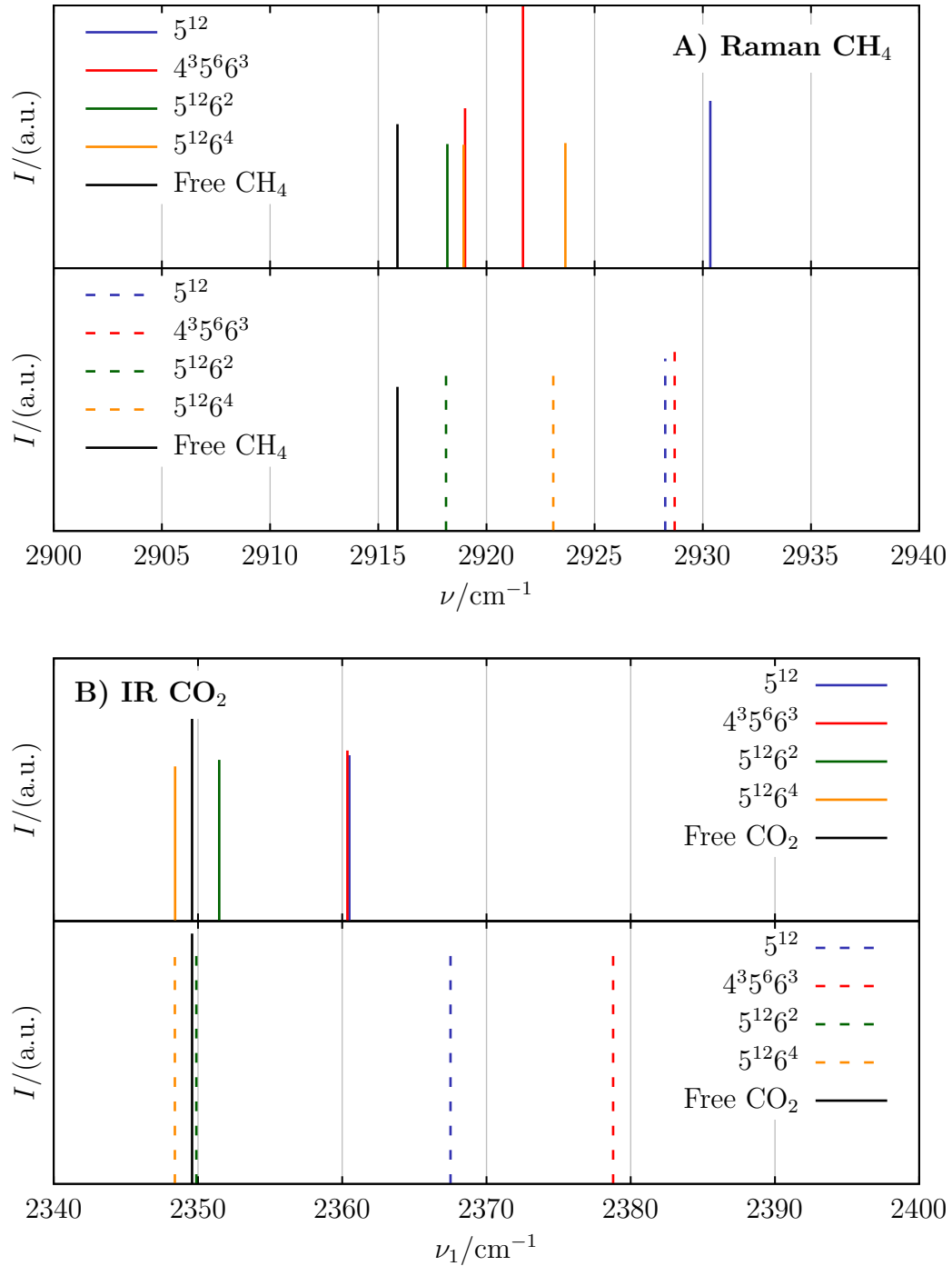
### 5.4.1. IR/Raman-Frequenzen in den Monoclathraten

Für Methan wurde als einzige Schwingungsfrequenz die symmetrische Streckschwingung und für Kohlenstoffdioxid wurden die asymmetrische, symmetrische und Deformationsschwingung untersucht. In Abbildung 5.10 und im Anhang H.1 und H.2 sind Ausschnitte der Spektren dargestellt.

Die Streckschwingung des Methans verhält sich in den verschiedenen Käfigen



#### 5.4. Raman/IR-Berechnungen für Methan- und Kohlenstoffdioxid-Clathrate



**Abbildung 5.10.:** Dargestellt sind oben die symmetrische Streckschwingung vom Methan und unten sind die asymmetrische Streckschwingung von Kohlenstoffdioxid. Farblich markiert sind die vier untersuchten Käfige und zum Vergleich die Schwingungsfrequenzen des freien Gastes. Wobei die gestrichelten Beiträge das Optimierungsverfahren darstellt, bei denen nur die Gäste optimiert wurden.

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

unterschiedlich. Werden die Käfige mit Methan besetzt, steigt die symmetrische Streckschwingung immer gegenüber des freien Methans an. Dies wird vom Experiment nicht beobachtet. Wird ein Käfig besetzt so wird die Streckschwingungsfrequenz des Methans gegenüber des gasförmigen Methans rotverschoben [169]. Die theoretischen Arbeiten von Vidal-Vidal et al. berechnen den gleichen Trend für den  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfig für Methan und Kohlenstoffdioxid, wie diese Arbeit, und kann das Experiment auch nicht auflösen[240].

Die in dieser Arbeit berechneten Frequenzen für Methan zeigen für die größeren Käfige, wie der  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig, eine Rotverschiebung gegenüber dem  $5^{12}$ -Käfig um  $12\text{ cm}^{-1}$  und zwischen dem  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig zwischen  $6$  und  $11\text{ cm}^{-1}$ . Dies deckt sich mit den experimentellen Verschiebungen zwischen dem  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfigen von  $12\text{--}14\text{ cm}^{-1}$  [23, 169, 227] und zwischen dem  $5^{12}$  und  $5^{12}6^4$ -Käfig von  $6\text{ cm}^{-1}$  [235].

Für Kohlenstoffdioxid sehen die Frequenzverschiebungen ähnlich aus. So zeigt die IR-aktive asymmetrische Streckschwingungsfrequenz von Kohlenstoffdioxid in den  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfigen eine Frequenzverschiebung gegenüber dem  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig von  $15\text{ cm}^{-1}$ . Zudem kann beobachtet werden, dass die Streck-schwingung des Kohlenstoffdioxid der  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfige gegenüber des freien Kohlenstoffdioxids um maximal  $2\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ist, siehe Abbildung H.2-B. Für die Deformationsschwingung sind alle Frequenzen gegenüber dem freien Kohlenstoffdioxid zwischen  $5\text{--}15\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Für die viel diskutierte symmetrische Streckschwingung wird eine Verschiebung zwischen dem  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfig von  $8\text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig von knapp  $10\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

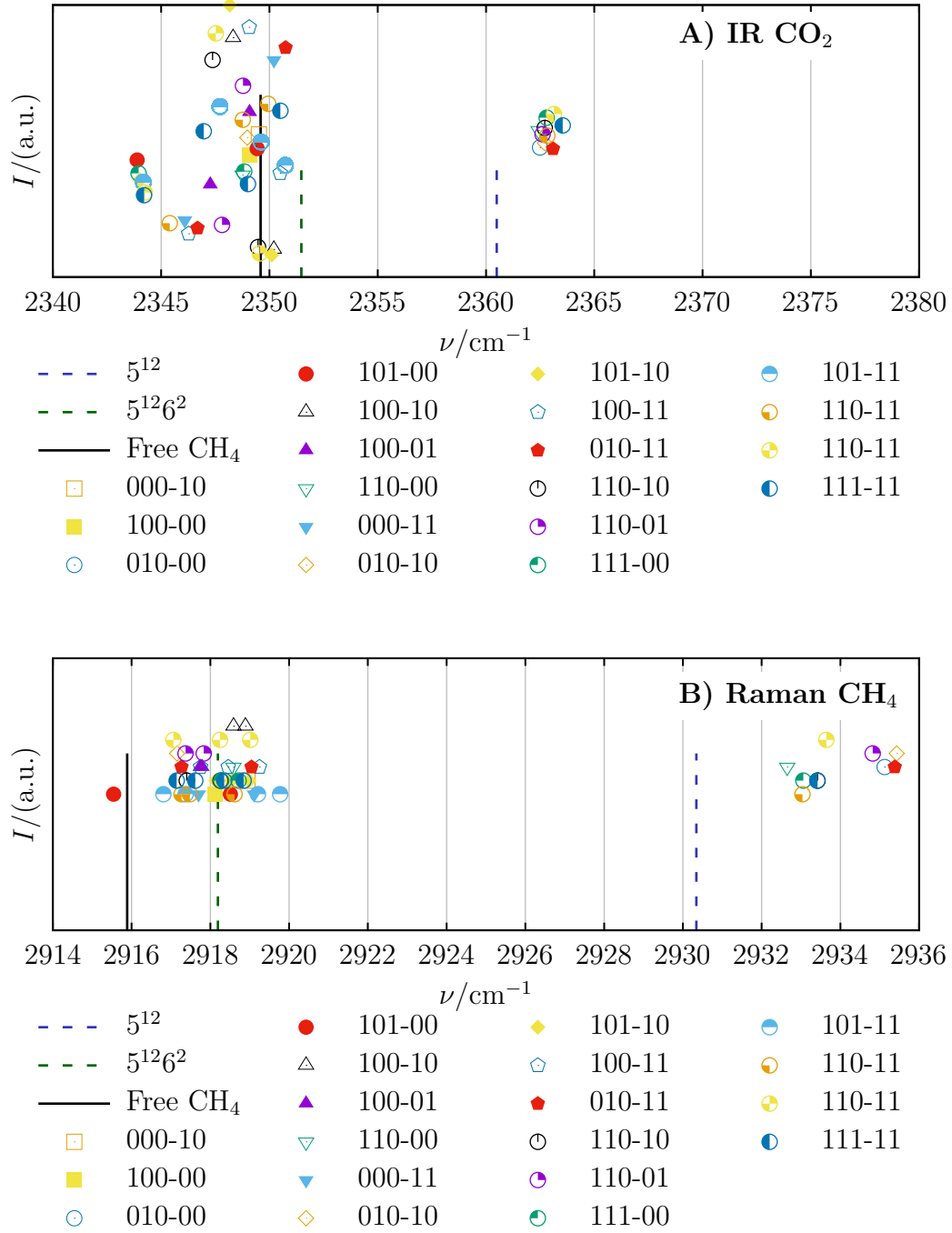
Experimentell werden für die IR-aktive asymmetrische Streckschwingung von Kohlenstoffdioxid Peakdifferenzen für die Besetzung im  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfig bzw.  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig von  $12\text{ cm}^{-1}$  erhalten [238]. Dies deckt sich mit den Arbeiten von Fleyfel et al. [22, 237]. Für die Raman-aktive symmetrische Streckschwingung können in den verschiedenen Käfigen unterschiedliche Banden beobachtet werden [169]. In dieser Arbeit können für die symmetrische Streckschwingung keine zwei Banden beobachtet werden, welche um  $7\text{ cm}^{-1}$  verschoben sind.

### 5.4.2. IR/Raman-Frequenzen in dem $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

Untersucht wurden für 19 verschiedenen Besetzungspermutationen im  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat für Methan und Kohlenstoffdioxid die Schwingungsfrequenzen. Wobei für Methan die Raman-aktive Streckschwingungsfrequenz und für Kohlenstoffdioxid die IR-aktive asymmetrische Streckschwingung untersucht wurde. Diese wurden anschließend mit den berechneten Schwingungsfrequenzen der Monoclathrate verglichen. Draus lassen sich Rückschlüsse ziehen, ob die Schwingungsfrequenzen der Gäste abhängig sind von benachbart besetzten Käfigen und sekundären Hydrathüllen. Zusammengefasst sind die Ergebnisse in Abbildung 5.11 dargestellt.

Für Methan zeigt sich, dass bei Besetzung des  $5^{12}$ -Käfigs die Frequenz um

#### 5.4. Raman/IR-Berechnungen für Methan- und Kohlenstoffdioxid-Clathrate



**Abbildung 5.11.:** Dargestellt ist oben die IR-aktive asymmetrische Streckschwingung des Kohlenstoffdioxids und unten die Raman-aktive-Streckschwingung des Methans. Die verschiedenen Besetzungspermutationen sind gekennzeichnet. Die freie Schwingung der Gäste sind in schwarz dargestellt, in gestrichelt jeweils die Monoclatrhate zum Vergleich. Die Raman-Intensitäten wurden für Methan auf einen Wert festgelegt und nicht berechnet.

## 5. Auswertung der Methan- und Kohlenstoffdioxidgashydrate

$4\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem besetzten  $5^{12}$ -Monokäfig steigt. Gleichzeitig streuen die Frequenzen für diese Permutationen um  $3\text{ cm}^{-1}$ . Werden allerdings zusätzlich Permutationen betrachtet indem ein oder mehrere  $5^{12}6^2$ -Käfige besetzt werden, so streuen die Werte mit  $3\text{ cm}^{-1}$  um den Wert des Monokäfigs. Experimentelle Studien zeigen leichte Abweichungen für Methanclathrate in Mischungen mit Benzol und Tetrahydrofuran um bis zu  $2\text{ cm}^{-1}$  [169]. Dieser Einfluss könnte auf Dispersionswechselwirkungen zwischen dem Methan und Mischungsgästen zurückgeführt oder durch Veränderungen des Gitters verursacht werden. Das führt zu einer Erhöhung der Differenz zwischen den Schwingungen im  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfig gegenüber den Monocathraten auf  $14\text{ cm}^{-1}$ .

Die berechneten Frequenzen im  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat für Kohlenstoffdioxid verhalten sich ähnlich. So zeigt die asymmetrische Streckschwingung des Kohlenstoffdioxids für den  $5^{12}$ -Käfig im  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat eine Verschiebung um  $3\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen im Vergleich zum besetzten  $5^{12}$ -Monokäfig. Die Streuung der Frequenzen in diesem Käfig liegt im Bereich von  $1\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensitätsverteilung verändert sich kaum. Die Besetzung des  $5^{12}$ -Käfigs scheint immer zum selben Resultat zu führen.

Dies gilt jedoch nicht für die Besetzung einer der vier  $5^{12}6^2$ -Käfige im  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat. Wird einer dieser  $5^{12}6^2$ -Käfige besetzt, so führt es gegenüber dem Monocathrat und z.T. auch gegenüber des freien Kohlenstoffdioxids zu einer Rotverschiebung. Diese Rotverschiebung liegt im Bereich von  $0.5\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ . Die Frequenzen die im  $5^{12}6^2$ -Käfig erhalten werden, streuen um  $7\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensitätsverteilungen streuen ebenfalls stark, wobei die Streuung von unterschiedlichen Faktoren abhängt. Zum einen bilden sich Gruppenschwingungen zwischen den Kohlenstoffdioxidmolekülen aus. Dies führt dazu, dass die Intensität eines an der Schwingung beteiligten Gästen rotverschoben wird und an Intensität verliert. Das andere dagegen zu höheren Wellenzahlen verschoben wird und an Intensität gewinnt. Zum anderen hängt die Intensitätsverteilung von den unterschiedlichen Käfigumgebungen und damit veränderten Dipolmomenten und Dispersionswechselwirkungen auf die Kohlenstoffdioxidmoleküle ab. So sind jeweils zwei der  $5^{12}6^2$ -Käfige mit drei Käfigen und jeweils zwei der  $5^{12}6^2$ -Käfige nur mit zwei Käfigen koordiniert. Wie in Abschnitt 5.3 gezeigt werden konnte, spielen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Käfigen für Kohlenstoffdioxid eine größere Rolle als für Methan.

Damit steigt die Differenz der asymmetrischen Streckschwingung zwischen den  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfig auf rund  $16\text{ cm}^{-1}$  an. Für die Modelle bedeutet dies, dass benachbarte Käfige einen Einfluss auf physikalische Eigenschaften der Gäste ausüben und somit die Gast-Gast- und die Käfig-Gast-Wechselwirkung von höheren Hydrathüllen einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der spektroskopischen Daten liefern kann. Besonders z.B. in Mischungen mit organischen Molekülen, die durch ihre höhere Anzahl an Elektronen auch mehr Dispersionswechselwirkungen mit Nachbarn eingehen können.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

In diesem Kapitel werden anhand einfacher Clathratmodellsysteme mittels DFT-Rechnungen thermodynamische und spektroskopische Eigenschaften bestimmt. Daraus können Rückschlüsse über die Wasserstoffmolekülbeladung in verschiedenen Käfigtypen erhalten werden.

Zuerst wurden die Methoden und Basissätze geprüft, um zu evaluieren, ob die gewählten Methoden und Basissätze geeignet sind. Dazu wurden Wechselwirkungspotenziale für Wasserstoffmoleküle untereinander und zu verschiedenen Wassergrenzschichten bestimmt.

Anschließend wurde für das einfachste Modellsystem, der Einzelkäfig, verschiedene Besetzungen und deren Wechselwirkungsenergie  $E$  sowie deren Norm  $E/n$  berechnet. Desweiteren wurden Käfigparameter wie Punktvolumen, Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände, Wasserstoffmolekülabstände in dem Käfig uvm. berechnet. Dies dient der Evaluation der verwendeten Methoden, Basissätze und Clathratmodellen.

Weiterhin wurden die Raman-Schwingungsfrequenzen berechnet und mit den Experimenten in diesem Bereich verglichen. Zur besseren Auswertung der Raman-Frequenzberechnungen wurden zusätzlich Doppelkäfigstrukturen gerechnet. Dazu waren besonders die im Vorfeld bestimmten Käfigparameter hilfreich.

Abschließend wurde die Frage geklärt, ob die experimentellen Beiträge der Raman-Schwingungsspektren erklärt werden können über die Adsorption der Wasserstoffmoleküle an verschiedene Grenzflächen des Käfigs.

### 6.1. Potenzialberechnungen einfacher Modelle

#### 6.1.1. Das H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Potenzial

Als erstes sollen die Wechselwirkungen zwischen zwei Wasserstoffmolekülen beschrieben werden. Es wurden insgesamt vier verschiedene Konfigurationen untersucht. Wobei die Wasserstoffmoleküle, entweder parallel, T-förmig, kreuzförmig oder auf einer Längsachse liegen. Die Potenzialverläufe für die parallele und die T-förmige Konfiguration sind in Abbildung 6.1 und die vergleichende Gesamtübersicht im Anhang A.1 und A.2 abgebildet.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

Die parallele Konfiguration zeigt für das B3LYP-Funktional eine gering ausgeprägte Attraktion im Bereich von 3.25–5.0 Å. Wobei alle Funktionale, die Becke88-Austauschterm und LYP-Korrelationsterme beinhalten, keine Attraktion oder geringe Potenzialsteigungen mit einem wenig ausgeprägten attraktiven Bereich aufweisen. Eine Ausnahme bildet das LC-BLYP-D3 Funktional, mit einem sehr stark ausgeprägten Minimum. Definierte Minima werden auch für die TPSSTPSS-D3 und M062x-D3-Funktionale gefunden.

Die kreuzförmige-Konfiguration zeigt ein gleiches Verhalten, wie die parallele Konfiguration. Die gering ausgeprägten Minima sind auf die Quadrupolwechselwirkung zurückzuführen, da diese Konfiguration für die Wechselwirkung zweier Quadrupole ungünstig ist. Anders verhält sich dieser Sachverhalt für die folgenden Konfigurationen.

Die längs- und T-Konfiguration zeigen für die B3LYP-Funktionalfamilien bei 3.2 Å ein Minimum mit einer Potenzialtiefe von -0.5– -0.2 kJ/mol. Für die M062x-D3 Funktionale verschiebt sich das Minimum zu größeren Wasserstoffmolekülabständen und wird repulsiv bei 3.2 Å. Das TPSSTPSS-D3- und das LC-BLYP-D3-Funktional zeigen ausgeprägtere Minima und ein attraktiveres Verhalten für geringe Wasserstoffmolekülabstände.

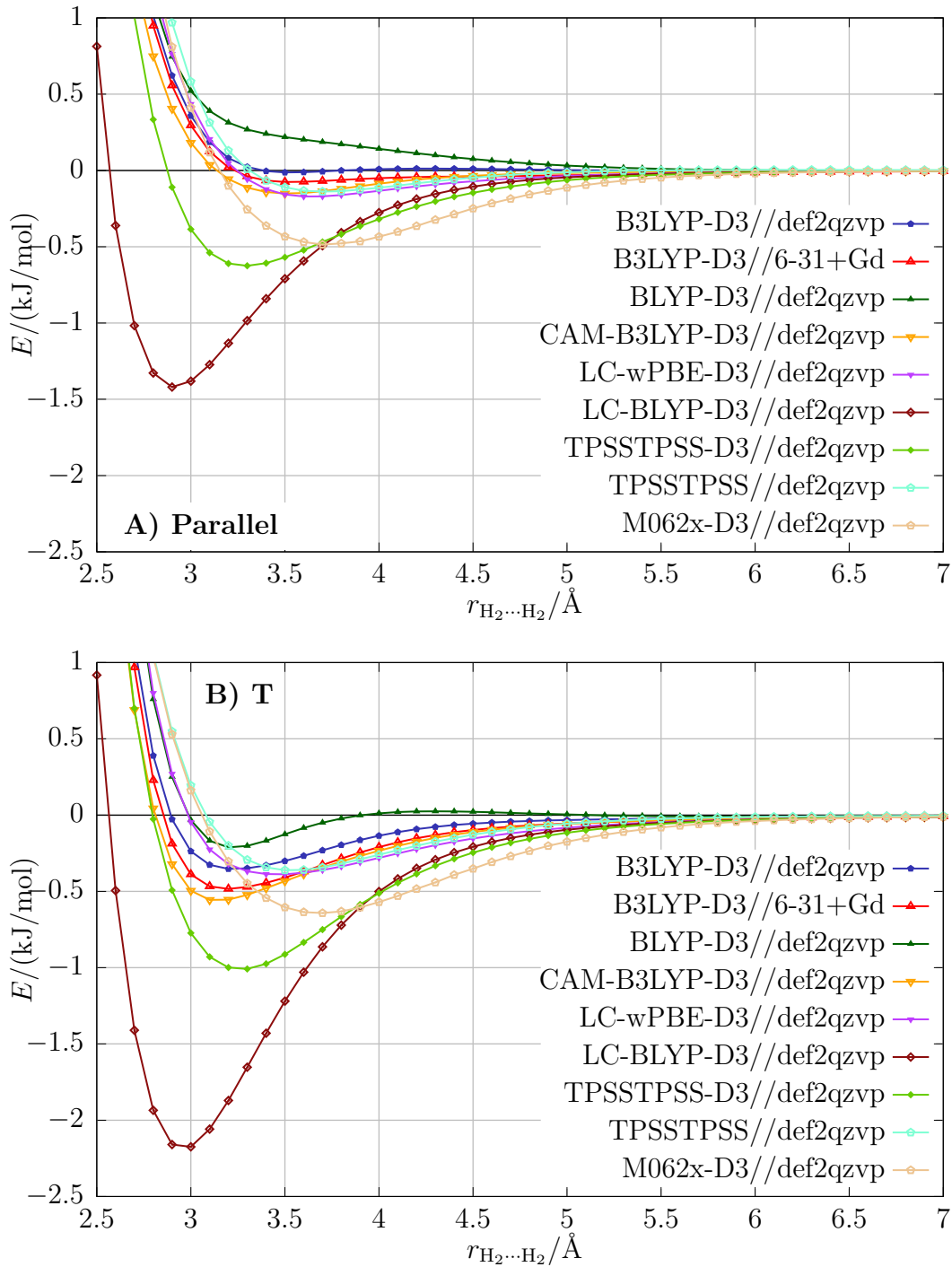
### 6.1.2. Das H<sub>2</sub>-Wassergrenzschichtspotenzial

Als nächstes wurde untersucht wie sich die Wasserstoffmoleküle zu einer der zwei vorkommenden Wassergrenzschichten verhalten. Die Grenzschichten bilden eine pentagonale- bzw. eine hexagonale Fläche bestehend aus fünf bzw. sechs Wassermolekülen. Diese Wassermoleküle bilden Ebenen, welche sich zu den dreidimensionalen Käfigstrukturen zusammensetzen. Es wurden zusätzlich zwei verschiedene Wasserstoffmolekülkonfigurationen betrachtet. Zum einen wurde die parallele Stellung der Wasserstoffmoleküle zur Grenzschicht und zum anderen die T-Konfiguration (rechtwinklige) untersucht. Die Potenzialverläufe der parallelen Konfiguration sind in Abbildung 6.2 und im Anhang A.3 und A.4 sind zusätzlich die nicht dispersionskorrigierten Potenzialverläufe dargestellt.

Allgemein kann festgestellt werden, dass die Minima für die B3LYP-Funktionalfamilien mit Ausnahme des LC-BLYP-D3-Funktional annähernd gleiche Wasserstoffmolekülabstände unabhängig von den Basissätzen besitzen. Die Basissätze regulieren vorwiegend die Wechselwirkungsstärke zwischen der Grenzschicht und dem Wasserstoffmolekül. Für das TPSSTPSS-D3-Funktional wird das Minimum bei größeren Wasserstoffmolekülabständen gefunden. Wird dieses Funktional nicht dispersionskorrigiert, zeigt sich ein schwach ausgeprägtes Minimum bei Abständen größer >3 Å. Wohingegen das LC-BLYP-D3-Funktional ein über verhältnismäßig tiefes Minimum aufweist.

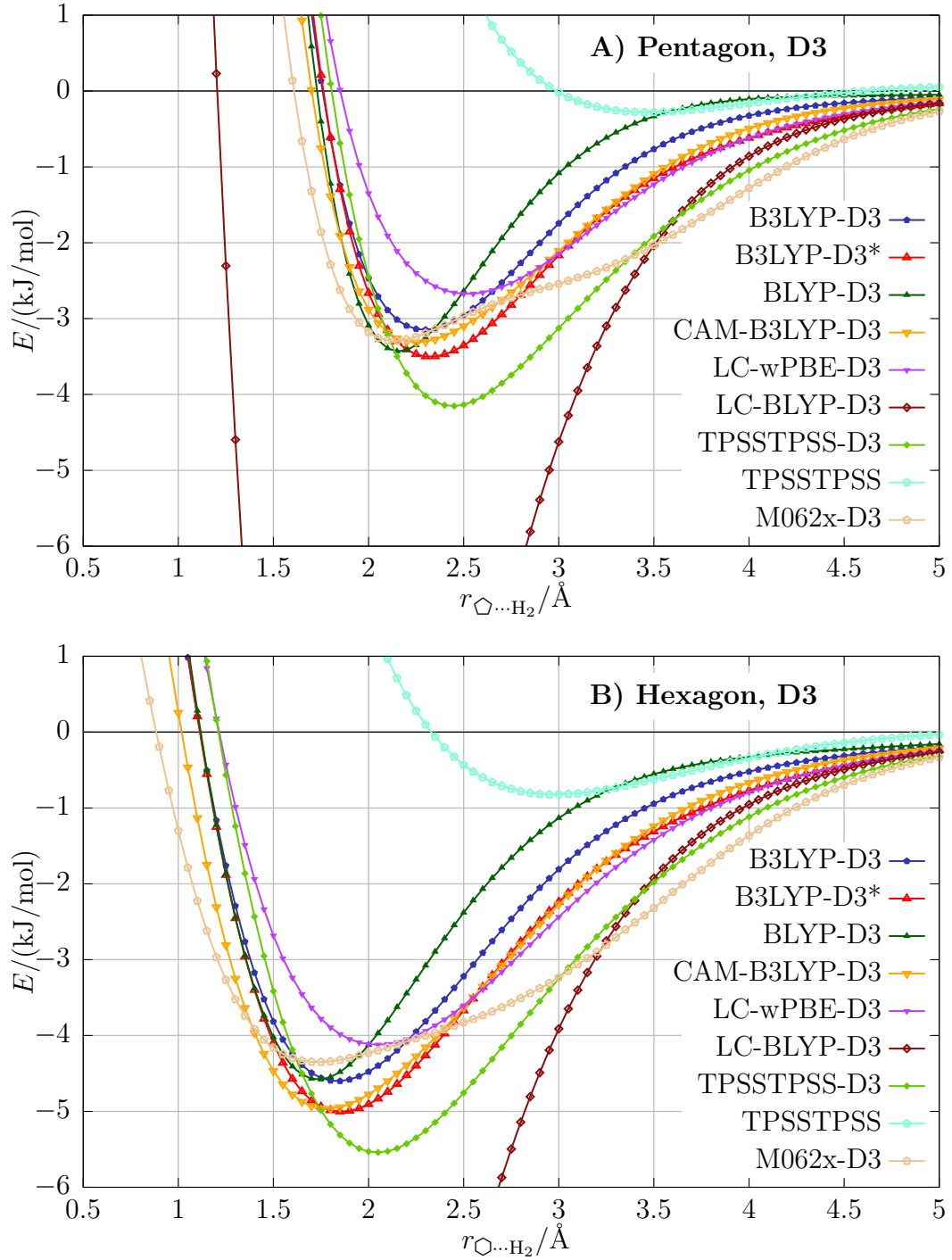
Beim Vergleich der beiden Grenzflächen zeigt sich, dass die Wasserstoffmoleküle deutlich dichter an die hexagonale Wassergrenzfläche gelangen können als bei der pentagonalen Grenzfläche. Dies ist auf den größeren mittleren Sauerstoff-

## 6.1. Potenzialberechnungen einfacher Modelle



**Abbildung 6.1.:** In Abbildung A und B sind die Potenzialverläufe für die Wechselwirkung zweier Wasserstoffmoleküle für die parallele bzw. T-Konfiguration dargestellt. Hervorzuheben sind die ähnlichen Potenzialverläufe der BxLYP-Familien, mit Ausnahme des LC-BLYP-D3 Funktional.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate



**Abbildung 6.2.:** In Abbildung A und B sind die Potenzialverläufe für die Wechselwirkung eines Wasserstoffmoleküls mit einer pentagonalen bzw. hexagonalen Wassergrenzschicht dargestellt. Alle Methoden wurden mit dem Basissatz def2-qzvp berechnet außer B3LYP\* diese wurde mit 6-31+Gd berechnet. Die Wasserstoffmoleküle können der hexagonalen Grenzschicht näher kommen und haben tiefere Potenzialminima.



Wasserstoffmolekül-Abstand innerhalb der hexagonalen Grenzschicht für gleiche Schwerpunktsabstände zurückzuführen, im Vergleich zur pentagonalen Grenzfläche. Die hexagonale Fläche besitzt ein Wassermolekül mehr, dadurch steigt die Flächengröße und der Abstand zwischen den Wasserstoffen im Wasserstoffmolekül und der Grenzschicht ebenfalls, der Stoßquerschnitt nimmt demnach ab.

Durch die unterschiedliche Zahl an Wassermolekülen in den Grenzschichten fällt die Potenzialtiefe für die pentagonale Grenzschicht um den Faktor 1.4 geringer für das B3LYP-Funktional aus, als im Vergleich zur hexagonalen Grenzschicht. Bemerkt werden soll zusätzlich, dass die pentagonale Grenzschicht ein Dipolmoment besitzt, da drei Wasserstoffatome auf der einen und zwei auf der entgegengesetzten Ebene liegen. Daraus folgt für die pentagonale Grenzfläche, dass die Potenzialverläufe und die Energieminima für beide Konfigurationen unterschiedlich sind. Bei der hexagonalen Grenzschicht sind die Wasserstoffatome, die nicht in die Grenzschicht eingebunden sind, alternierend angeordnet und somit verringert sich das gesamte Dipolmoment für die hexagonale Schicht. Für die Wechselwirkung mit der hexagonalen Grenzschicht werden dagegen keine verschiedenen Potenzialverläufe beobachtet.

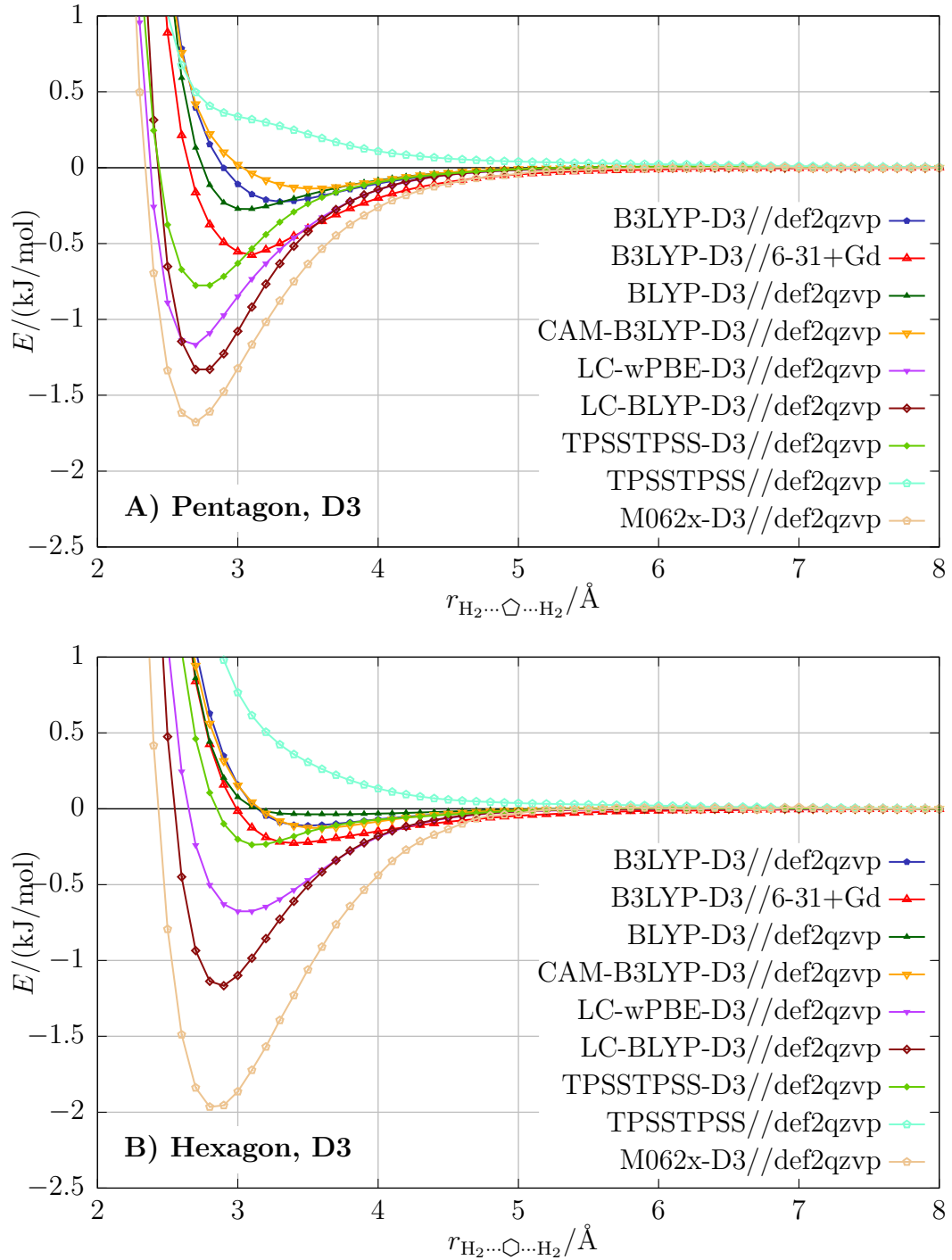
Wird die Dispersionskorrektur nicht verwendet, so zeigen alle Funktionale ein rein repulsives Verhalten. Die einzigen Ausnahmen bilden das LC-BLYP- und das M062x-Funktional, die niedrigere Potenzialtiefen besitzen als die D3-korrigierten Funktionale. Jedoch sind diese weniger repulsiv und die Wasserstoffmoleküle können deutlich dichter an die Grenzschicht gelangen, als bei den dispersionskorrigierten Rechnungen, vgl. Anhang A.3.

### 6.1.3. Gast-Gast-Potenzial gestört durch Wassergrenzschichten

Eine zentrale Frage dieser Arbeit sind die Inter-Käfig-Wechselwirkungen von Gastmolekülen. Durch die Beweglichkeit der Wasserstoffmoleküle in den Käfigsystemen und der Ergebnisse aus Abschnitt 6.1.2 und 6.1.1 wurde davon ausgegangen, dass die Wasserstoffmolekül-Wechselwirkung gestört durch eine Wassergrenzschicht unerheblich sei. Da die Wasserstoffmoleküle der Grenzschicht nicht so nah kommen können, um miteinander in Wechselwirkung zu treten. Die attraktive Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffmolekülen wird kompensiert durch die Gesamtwechselwirkung. Die Gesamtwechselwirkung für kleine Abstände wird durch die repulsive Wechselwirkung zwischen der Grenzschicht und den Wasserstoffmolekülen bestimmt.

Es zeigt sich, dass die pentagonale Grenzschicht für die parallele Konfiguration der Wasserstoffmoleküle die Gast-Gast-Wechselwirkung erhöht und zusätzlich die Minima um 0.5 Å in Richtung Grenzschicht verschiebt, vgl. Abbildung 6.3. Die Gast-Gast-Wechselwirkung wird erhöht, wenn die Wechselwirkung durch eine Grenzschicht gestört wird. Dadurch verschieben sich die Potenzialminima und

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate



**Abbildung 6.3.:** Abbildung A und B zeigen die Gast-Gast-Potenziale, welche durch eine pentagonale bzw. hexagonale Grenzschicht gestört werden. Die Wasserstoffmoleküle haben eine parallele Konfiguration und liegen zusätzlich parallel zur Grenzschicht. Im Vergleich zur Abbildung 6.1 weist die pentagonale Grenzfläche den größten Einfluss auf die Potenzialminima und die Stoßquerschnitte auf.

die Wasserstoffmoleküle können formal näher zusammen rücken, als bei den reinen Wasserstoffmolekülphasen.

Gewisse Ähnlichkeiten für die Gast-Gast-Potenziale der BxLYP-Funktionalfamilien können festgestellt werden. Dies gilt insbesondere für die Lage der Minima. Die Basissatzabhängigkeit der B3LYP-D3 weist ein stärker ausgeprägtes Minimum für kleinere Basissätze auf. Entscheidend für diesen Sachverhalt ist der BSSE. Dennoch ist zu bemerken, dass besonders die Funktionale der Gruppe TPSS/TPSS-D3, M062x-D3, LC-wPBE-D3 und LC-BLYP-D3 deutlich ausgeprägte Minima besitzen sowie starke Potenzialveränderungen im Vergleich zu den reinen Wasserstoffmolekül-Potenzialen bei gleichem Quadro- $\zeta$ -Basissatz aufweisen, vgl. Abbildungen im Anhangskapitel A. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in den Potenzialtiefen und einem geringeren Gast-Gast-Abstand wieder. Erklärbar wäre dies über induktive Effekte von Multipolwechselwirkungen.

Der Verlauf der Gast-Gast-Potenziale wird durch die pentagonale Grenzschrift stärker beeinflusst als für die hexagonale Grenzschrift. Dies gilt insbesondere für die BxLYP-Funktionale, die einen größeren Anstieg der Gast-Gast-Wechselwirkung aufweisen. Die Minima und Potenzialtiefen verändern sich für die Gruppe der TPSS/TPSS-D3-, M062x-D3-, LC-wPBE-D3- und LC-BLYP-D3-Funktionale deutlich.

Die Wassergrenzschrift verschiebt den Bereich der attraktiven Wechselwirkung zu kleineren Gast-Gast-Abständen.

## 6.2. Monoclathratkäfige

Die Hauptfragestellung nach der Besetzungszahl von Wasserstoffmolekülen in verschiedenen Käfigtypen kann mit Hilfe der Monoclathratkäfige beantwortet werden. Zudem werden die Gast-Gast-Wechselwirkungen zwischen Gastmolekülen untersucht. Weiterhin wurde der Einfluss studiert, den die Besetzungszahl auf die Käfiggeometrie hat. Abschließend wurden diese Daten mit den Raman-Schwingungsfrequenzberechnungen verglichen und interpretiert.

### 6.2.1. Berechnung der Gast-Käfig-Wechselwirkung

Die Berechnung erfolgte wie in Abschnitt 4.2.2 eingeführt. Die Schwerpunkte der Wasserstoffmoleküle wurden auf die jeweiligen Eckpunkte der Polyeder im inneren des Käfigs gesetzt und anschließend strukturoptimiert. Zusätzlich sind für alle Optimierungsverfahren die gleichen Ausgangsstrukturen verwendet worden. Während der Optimierung traten mit den gewählten Ausgangsstrukturen häufig imaginäre Schwingungsfrequenzen auf. Strukturen wurden häufiger in ein lokales Minimum optimiert, wenn feinere Integrationsgitter zur Berechnung der Zweielektronintegrale verwendet wurden. Für die Optimierung wurden die drei Standardgitter verwendet, die in Gaussian09 implementiert sind. Sollten trotz-

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

dem imaginäre Schwingungsfrequenzen aufgetreten sein, wurde die Optimierung in kartesischen Koordinaten durchgeführt.

Alternativ wurde für jeden Optimierungsschritt die vollständige Hesse-Matrix berechnet. Traten immernoch imaginäre Schwingungsfrequenzen auf, wurde die Outputstruktur um ihre Schwingungsnormalkoordinaten der imaginären Frequenz leicht ausgelenkt und erneut optimiert. Die folgenden Abbildungen 6.4 und 6.5 zeigen die Ergebnisse der Berechnungen der Käfig-Gast-, Gast-Gast- und der Käfig-Gastpolyeder-Wechselwirkung für die vier berechneten Käfigtypen. Hierbei steht die durchgezogene bzw. gestrichelte Linie für das Optimierungsverfahren in dem alle Atome bzw. nur die Gastmoleküle optimiert wurden.

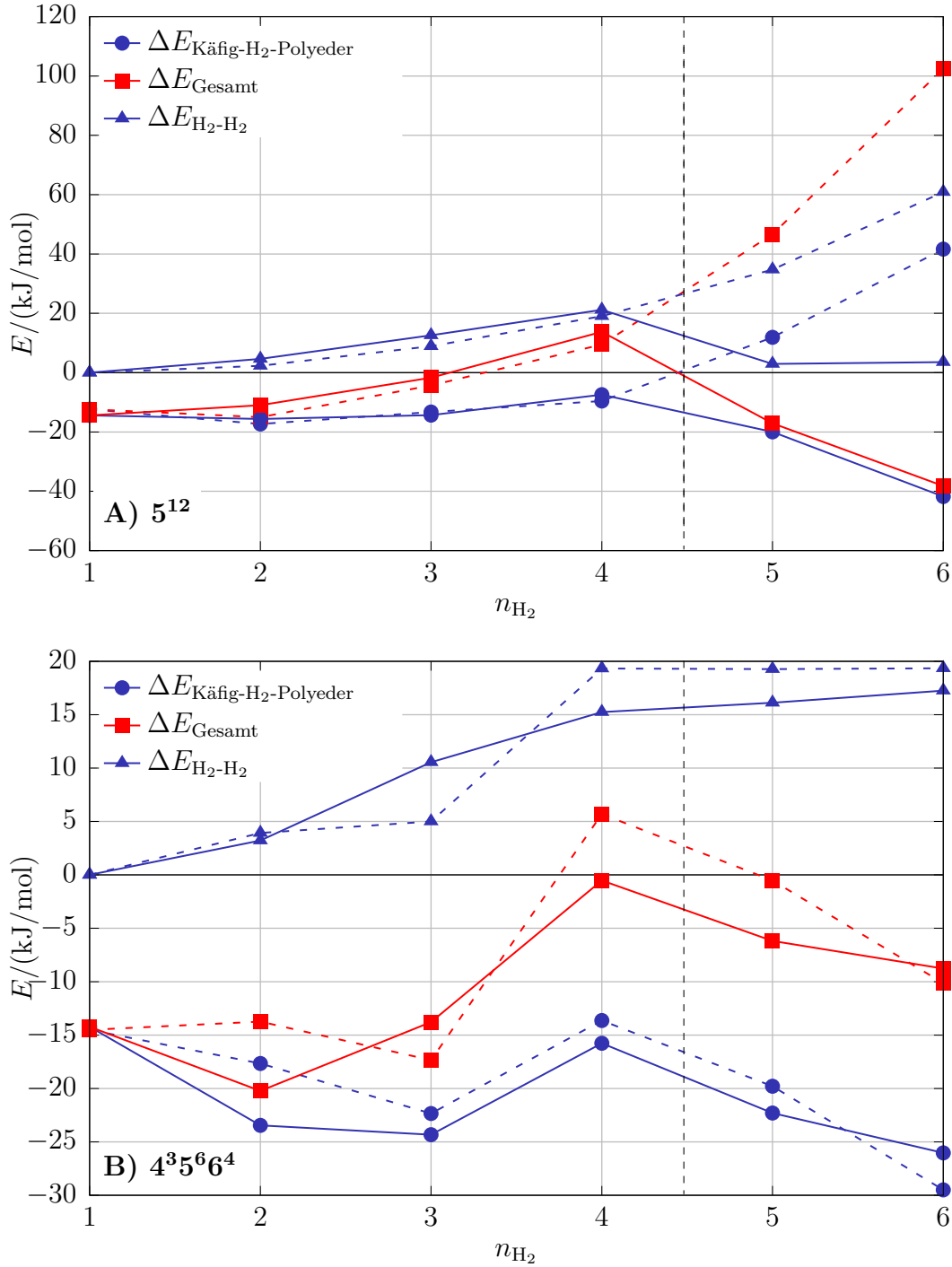
### Die Wechselwirkungen im $5^{12}$ -Käfig

Für die Käfigstrukturen bei denen alle Atome optimiert worden sind, zeigt sich ein klarer Trend. Die größte Stabilisierung erfährt das System bei der Einfachbesetzung des  $5^{12}$ -Käfigs mit -14 kJ/mol. Jedes weitere Wasserstoffmolekül bis zum Dritten erhöht die Wechselwirkungsenergie zwischen den Wasserstoffmolekülen und dem Käfig. Ab dem vierten Wasserstoffmolekül, erfolgt keine weitere Stabilisierung und die Gesamtwechselwirkung wird positiv. Höhere Besetzungen haben zur Folge, dass die Monokäfigstruktur aufbricht und sich umlagert. Dabei nehmen die Wassermoleküle eine Konfiguration an, in der die Wassermoleküle durchschnittlich mehr Wasserstoffbrücken ausbilden als im Monocathrat. Die Wasserstoffmoleküle lagern sich in und auf die neu gebildeten Struktur motive.

Im Gegensatz dazu, zeigen die Strukturen in der nur die Gastmoleküle optimiert wurden ein geringfügig abweichendes Verhalten. Ein flaches Minimum wird bei der Besetzung von zwei Wasserstoffmolekülen im  $5^{12}$ -Käfig beobachtet, mit einer Wechselwirkungsenergie von -15 kJ/mol. Dies ist auf ein konstantes Volumen des Käfigs und ein Ansteigen der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffmolekülen zurückzuführen. Für Besetzungen  $n \geq 4$  wird die Käfig-Gast-Wechselwirkung repulsiv und steigt mit zunehmender Besetzung exponentiell an.

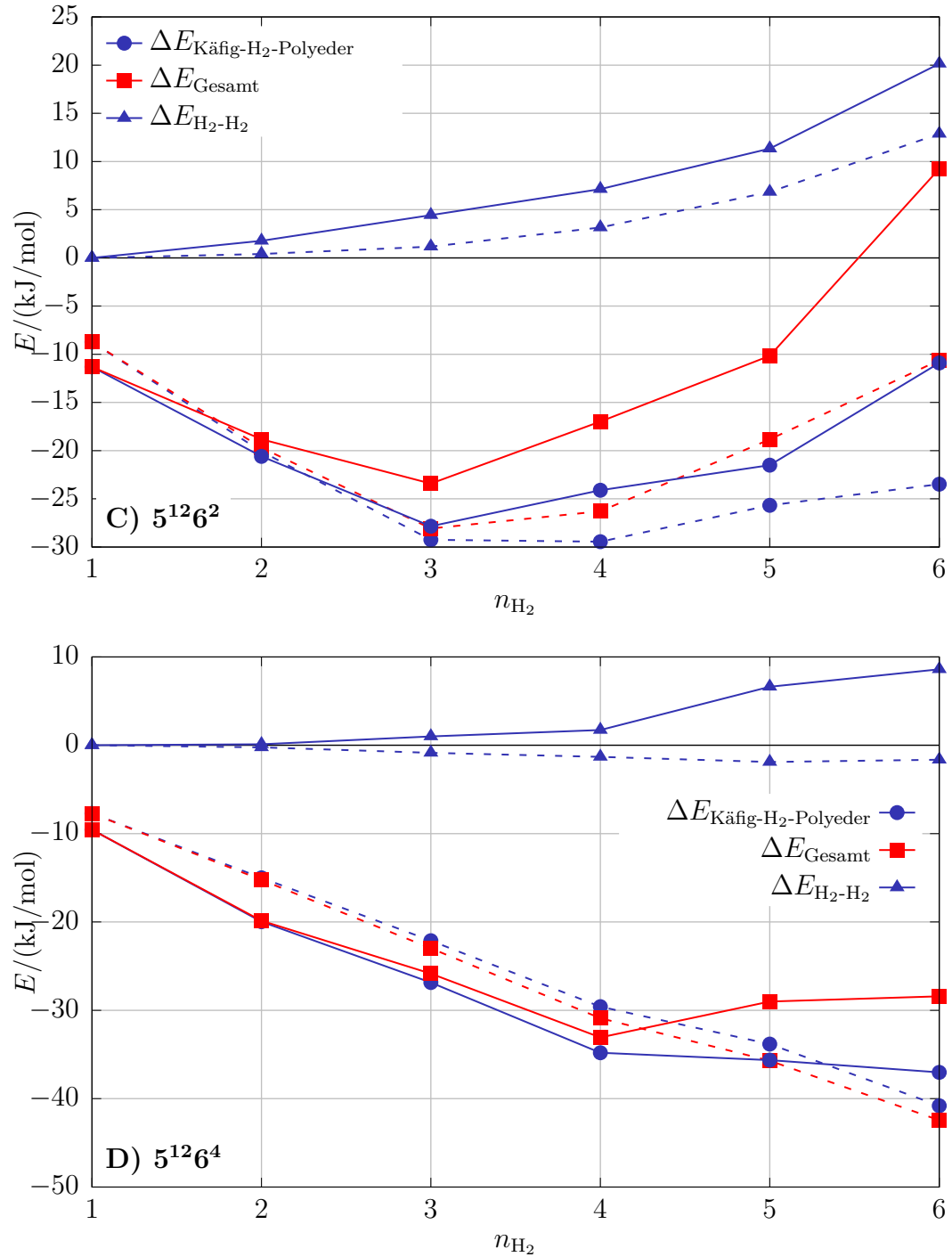
### Die Wechselwirkungen im $4^35^66^3$ -Käfig

Der  $4^35^66^3$ -Käfig, ist zwar leicht größer als der  $5^{12}$ -Käfig, zeigt dennoch ein sehr ähnliches Verhalten. Wurden alle Atome optimiert, zeigt sich bei einer Besetzung von zwei Wasserstoffmolekülen ein ausgeprägtes Minimum bei -20 kJ/mol. Eine Stabilisierung der Strukturen gegenüber ihrer Reaktanden wird bis einschließlich dem viertem Wasserstoffmolekül erhalten. Größere Besetzungen haben zur Folge, dass der Käfig sich im ersten Schritt wie der  $5^{12}$ -Käfig umlagert. Anschließend werden bis zu ein bis zwei Wasserstoffmoleküle aus dem Käfig gedrückt und der Käfig nimmt letztlich wieder seine ursprüngliche Form an. Dies führt ebenfalls zur Reduktion der Gesamtwechselwirkung.



**Abbildung 6.4.:** In Abbildung A und B sind die Käfig-Gast-, Gast-Gast- und die Käfig-Gastpolyeder-Wechselwirkung für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen des  $5^{12}$ - und  $4^3 5^6 6^4$ -Käfigs dargestellt. Die durchgezogenen Linien stehen für das Optimierungsverfahren bei denen alle Atome optimiert worden sind. Die gestrichelten Linien stehen für das Modell bei denen nur die Gastmoleküle strukturoptimiert wurden. Für Besetzungen  $n > 4$  zerbröckelt der  $5^{12}$ -Käfig und lagert sich um, zur Verdeutlichung ist dies durch eine vertikale schwarze gestrichelte Linie im Diagramm dargestellt. Beim  $4^3 5^6 6^4$ -Käfig werden für diese Besetzungen die Wasserstoffmoleküle durch die hexagonale Grenzschicht gedrückt. Dies führt zur Erniedrigung der Käfig-Gast-Wechselwirkung.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate



**Abbildung 6.5.:** In Abbildung C und D sind die Käfig-Gast-, Gast-Gast- und die Käfig-Gastpolyeder-Wechselwirkung für verschiedene Wasserstoffmolekülbesetzungen des  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfigs dargestellt. Die durchgezogenen Linien stehen für das Optimierungsverfahren bei denen alle Atome optimiert worden sind. Die gestrichelten Linien stehen für das Modell bei denen nur die Gastmoleküle strukturoptimiert wurden.

Für den Fall, dass nur die Gastmoleküle optimiert wurden, zeigt sich ein Minimum der Käfig-Gast-Wechselwirkungsenergie von 17 kJ/mol bei einer Besetzung von  $n = 3$ . Für  $n = 2$  wurde ein energetisches höher liegendes lokales Minimum auf der Energiehyperfläche gefunden, im Vergleich zur Käfig-Gast-Wechselwirkungsstärke für die Besetzung  $n = 1$  und  $n = 3$ . Größere Besetzungen führen zur Destabilisierung der Struktur gegenüber der Einlagerung von Wasserstoffmolekülen. Steigt die Anzahl der Gastmoleküle über vier so ist zu beobachten, dass die Wasserstoffmoleküle durch die hexagonale Grenzschrift gedrückt werden. Es verbleiben immer vier Wasserstoffmoleküle mit einer tetraedrischen Anordnung im Käfig.

### Die Wechselwirkungen im $5^{12}6^2$ -Käfig

Die gesamtoptimierten Strukturen für den  $5^{12}6^2$ -Käfig zeigen ein ausgeprägtes Minimum für die Käfig-Gast-Wechselwirkung bei -23.4 kJ/mol. Erst die Einlagerung von mehr als fünf Wasserstoffmolekülen führt zu einer positiven Käfig-Gast-Wechselwirkungsenergie. Im Gegensatz zum  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfig zeigt der  $5^{12}6^2$ -Käfig kein Aufbrechen der Käfigstruktur für große Besetzungszahlen.

Wurden hingegen nur die Wasserstoffmoleküle optimiert bildet sich ein flach ausgeprägtes Minimum der Käfig-Gast-Wechselwirkung bei  $n = 3$  mit 28.1 kJ/mol. Wobei diese für  $n = 4$  eine Wechselwirkungsstärke von 26.2 kJ/mol aufweist. Es können mindestens sechs Wasserstoffmoleküle im Käfig stabilisiert werden, wenn der Käfig nicht mit optimiert wurde. Als Erklärung kann das konstante Volumen und die daraus resultierende bessere Optimierbarkeit der Wasserstoffmoleküle angeführt werden. Es ist davon auszugehen, dass höhere Besetzungszahlen zu ausgeprägteren Minima auf der Energiehyperfläche führen.

### Die Wechselwirkungen im $5^{12}6^4$ -Käfig

Der  $5^{12}6^4$ -Käfig ist der Größte der untersuchten Monoclathratkäfige. Dementsprechend hat dieser ein Minimum der Käfig-Gast-Wechselwirkung bei  $n = 4$  mit -33.2 kJ/mol. Selbst für höhere Besetzungszahlen wird die Wechselwirkungsenergie für die Einlagerung von Wasserstoffatomen nicht positiv. Das System ist selbst für die vollständige Optimierung für die Käfig-Gast-Interaktion stets attraktiv. Bei den Optimierungen dieser Strukturen traten vermehrt bei  $n = 1, 3, 5$  imaginäre Frequenzen auf, weshalb von einem hoch liegendem lokalen Minimum für  $n = 5$  ausgegangen werden kann. Die Einlagerungsenergie für  $n = 6$  liegt niedriger als die für  $n = 5$ . Die Wasserstoffe bilden für  $n = 5$  im Inneren der Käfige eine trigonale Bipyramide. Daraus folgt, dass die Adsorption der Wasserstoffmoleküle auf hexagonale Käfigwände besonders ungeeignet erscheint, da die Schwerpunkte der hexagonalen Flächen im  $5^{12}6^4$ -Käfig einen Tetraeder bilden.

Im Besonderen sticht für den  $5^{12}6^4$ -Käfig die Struktur bei der nur die Gäste optimiert worden sind ins Auge. Sie zeigt für die Käfig-Gast-Wechselwirkung im

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

Bereich von  $n = 1-6$  kein Minimum. Die Struktur mit der Gastbesetzung von  $n = 6$  hat eine Wechselwirkungsenergie für die Einlagerung der Wasserstoffmoleküle von  $-40.8 \text{ kJ/mol}$  und liegt deutlich unter dem Wert der volloptimierten Struktur. Dies hängt vorwiegend mit dem Käfigvolumen zusammen, vgl. Abschnitt 6.2.4.

### Vergleich der Wechselwirkungen zwischen den vier Käfigen

Im direkten Vergleich zeigt sich, dass die größeren  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfige ein einzelnes Wasserstoffmolekül schlechter stabilisieren können. Für diese Käfige liegen die Käfig-Gast-Wechselwirkungsenergien im Bereich von  $9 \text{ kJ/mol}$ .

Die kleineren  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfige können dagegen besser kleine Wasserstoffbeladungen aufnehmen. In den kleinen Käfigen haben die Wasserstoffmoleküle im Gesamtmittel kleinere Abstände von dem Wassergitter als in größeren Käfigen. Somit steigt im Mittel die Dispersionswechselwirkung und das System wird stabilisiert. Für die Mehrfachbesetzung konnte nachgewiesen werden, dass die Repulsion zwischen den Wasserstoffen für die kleinen Käfig die entscheidende Rolle spielt. Schon für  $n = 2$  liegt die repulsive Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffmolekülen bei  $5 \text{ kJ/mol}$ . Im Vergleich zu den größeren  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfigen werden geringere repulsive Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen beobachtet, die Wechselwirkungsstärke liegt im Bereich von  $0$  bis  $2 \text{ kJ/mol}$ . In den größeren Käfigstrukturen ist das Volumen ausreichend hoch, damit die Wasserstoffmoleküle sich nicht zu Nahe kommen.

Die verschiedenen Optimierungsverfahren geben gleiche Trends wieder. Kleinere Abweichungen in den Energieminima für gleiche Besetzungen sind beim  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig zu finden. Beim  $5^{12}$ -Käfig liegt das Wechselwirkungsminimum bei einem Wasserstoffmolekül für die Strukturoptimierung aller Atome. Für die Methodik bei der nur die Gäste optimiert worden sind, liegt ein Minimum für die Zweifachbesetzung vor. Beim  $5^{12}6^4$ -Käfig liegt dagegen der Minimumsunterschied zwischen den Optimierungsverfahren bei  $n = 4$  und  $n = 6$ . Die Energieunterschiede für gleiche Besetzungen mit unterschiedlichem Optimierungsverfahren zeigen Differenzen von  $5 \text{ kJ/mol}$ . Für den  $5^{12}6^2$ -Käfig zeigt sich dieser Trend jedoch nicht, ab  $n > 3$  driften die Käfig-Gast-Energien für die verschiedenen Verfahren auseinander. Die Käfige die vollständig optimiert worden sind, zeigen höhere Energien im Vergleich zu dem zweiten Optimierungsverfahren. Eine Ausnahme bildet der  $5^{12}6^4$ -Käfig, der einen umgekehrten Trend aufweist.

### Die Käfig-Gast-Wechselwirkung je Wasserstoffmolekül

Eine erweiterte Auftragung ist die Normierung der Wechselwirkung auf die Zahl der Gastmoleküle. Hierbei werden Informationen über Abhängigkeiten zwischen Gast-Gast- und Gast-Gitter-Wechselwirkungen erhalten. Im Falle eines linearen konstanten Verhaltens ist der Energiegewinn für jede weitere Gast-Besetzung unabhängig. Es kann angenommen werden, dass der Energiebeitrag vorwiegend von

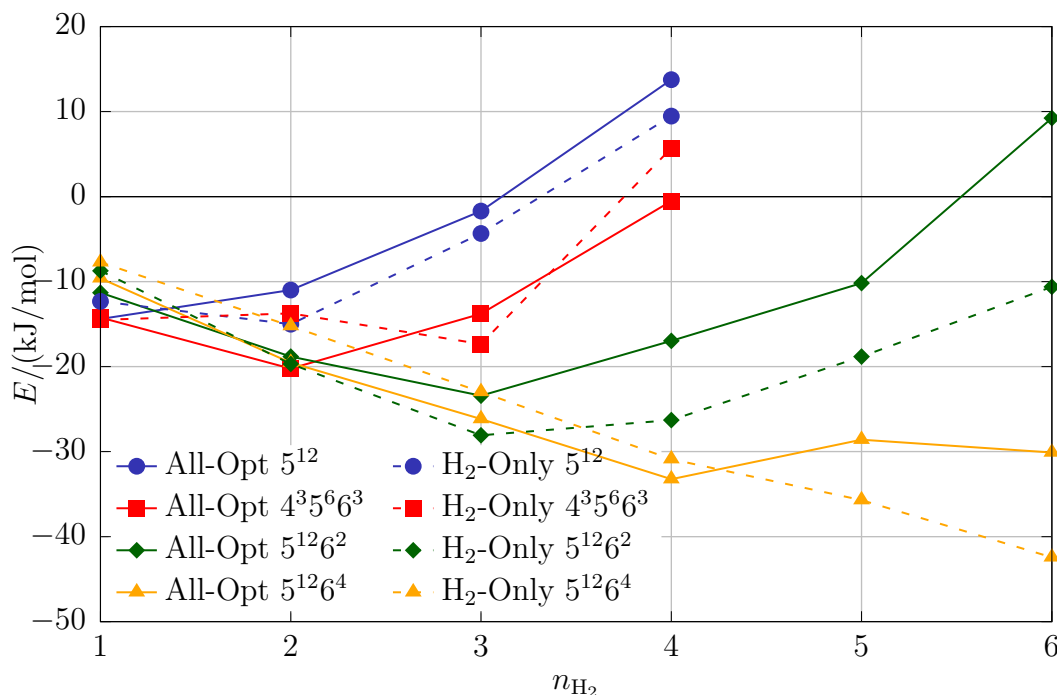


der Gast-Gitter-Wechselwirkung verursacht wird oder sich repulsive und attraktive Wechselwirkungsanteile aufheben. Eine negative Steigung bedeutet für jede weitere Besetzung eine Stabilisierung der Struktur gegenüber den Reaktanden und somit ein Ansteigen der attraktiven Wechselwirkung. Positive Steigungen bedeuten dagegen einen Anstieg der repulsiven Wechselwirkung und eine Destabilisierung des Käfig-Gast-Systems.

Wie in Abbildung 6.7 zu erkennen ist, haben alle Käfige mit Ausnahme des  $5^{12}6^4$ - und Teile des  $5^{12}6^2$ -Käfigs (für  $n \leq 3$ , und für das Optimierungsverfahren bei dem nur die Gäste optimiert worden sind) eine positive Steigung von  $E/n$  als Funktion der Besetzungszahl. Somit steigt mit jedem weiteren Wasserstoffmolekül die Gesamtwechselwirkungsenergie normiert auf die Anzahl der Gastmoleküle und das Käfig-Gast-System wird destabilisiert.

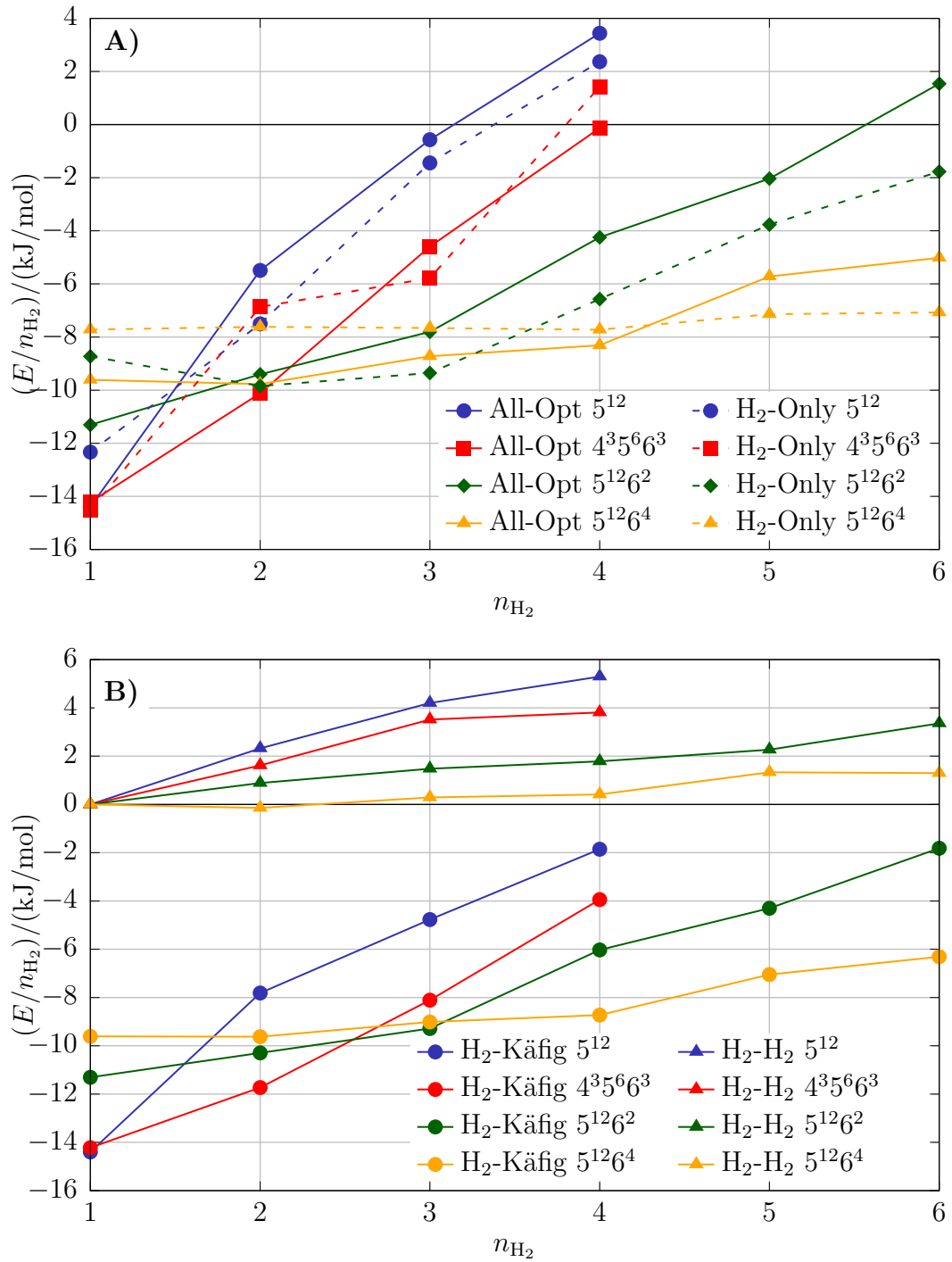
In der Teilbetrachtung der Anteile zeigt sich für die kleinen  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfige eine Zunahme der Repulsion zwischen den Wasserstoffmolekülen pro Molekül. Gleichzeitig nimmt die Repulsion zwischen den Käfigwänden und den eingelagerten Gästen pro Gast zu, vergleiche Abbildung 6.7 Teil B.

Eine Ausnahme bildet der  $5^{12}6^2$ -Käfig für das Optimierungsverfahren bei der nur die Gäste optimiert wurden. Für diesen Käfig steigt die repulsive Wechsel-



**Abbildung 6.6.:** Dargestellt ist die Gesamtwechselwirkung für alle vier Käfige im Vergleich der zwei verwendeten Optimierungsverfahren. Die gestrichelte Linie gibt die Rechnungen wieder, bei denen nur die Gäste optimiert worden sind und der Käfig konstant gehalten worden ist. Die durchgezogenen Linien geben die Optimierungsrechnungen wieder, bei denen alle Atome Strukturoptimiert worden sind.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate



**Abbildung 6.7.:** In Abbildung A sind die auf die Besetzungszahl normierten Käfig-Gast-Wechselwirkungen dargestellt. Verglichen werden die vier untersuchten Käfige und deren Optimierungsverfahren. Die durchgezogenen Linien geben die Strukturoptimierung bei denen alle Atome optimiert wurden an. Die gestrichelten Linien stehen für die Optimierung bei denen nur die Gäste optimiert worden sind. Abbildung B zeigt die Gast-Gast- und die Polyedergast-Käfig-Wechselwirkung normiert auf die in dem Käfig eingeschlossenen Wasserstoffmoleküle.

wirkung zwischen Käfig und Gästen für  $n > 3$  deutlich stärker an. Die Wechselwirkungsenergie je Gastmolekül nimmt in diesem Besetzungsbereich von -10 kJ/mol auf -2 kJ/mol zu. Im Gegensatz dazu hat die Gast-Gast-Wechselwirkung je Gastmolekül für Besetzungen  $n \leq 3$  einen konstanten Beitrag von  $2 \pm 0.5$  kJ/mol.

Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass sich zwar die Wasserstoffmoleküle gut aus dem Weg gehen können, aber die Wechselwirkung mit dem Gitter bei Besetzungszahlen  $n > 3$  nicht mehr ideal erfolgen kann.

Die Wasserstoffmoleküle verlieren effektiv an attraktiver Wechselwirkung mit der Käfigwand. Dies liegt in der Geometrie des Käfigs begründet. Der  $5^{12}6^2$ -Käfig ist von den vier Käfigen der am wenigsten kugelförmige Käfig, vgl. Abschnitt 3.2.3. Die bevorzugten Wasserstoffpolyeder sind als Tetraeder, trigonale Bipyramide und als Oktaeder deutlich symmetrischer (kugeliger) als der oplate  $5^{12}6^2$ -Käfig. Dieser wiederum verzerrt die Strukturen und kann die Wasserstoffmoleküle nicht ideal aufnehmen, vergleiche Abschnitt 6.2.4.

Der  $5^{12}6^4$ -Käfig bildet die zweite Ausnahme der behandelten Käfige. Dieser zeigt für die Strukturen in denen nur die Gäste optimiert worden sind, eine nahezu konstante Gesamtwechselwirkung je Anzahl der Wasserstoffmoleküle von 7.9 kJ/mol. Für die optimierten Strukturen bei denen alle Atome optimiert wurden, wird bis  $n = 4$  ein konstantes bis leicht ansteigendes Verhalten der Einlagerungswechselwirkung pro Wasserstoffatom von  $E/n = 9.5 - 8.5$  kJ/mol erhalten.

Der  $5^{12}6^4$ -Käfig bietet ausreichend Platz damit die Wasserstoffmoleküle sich auf die bevorzugten Wassergrenzflchen legen können, vergleiche Abschnitt 6.2.4.

### 6.2.2. Gast-Gast-Wechselwirkung in den Monoclatraten

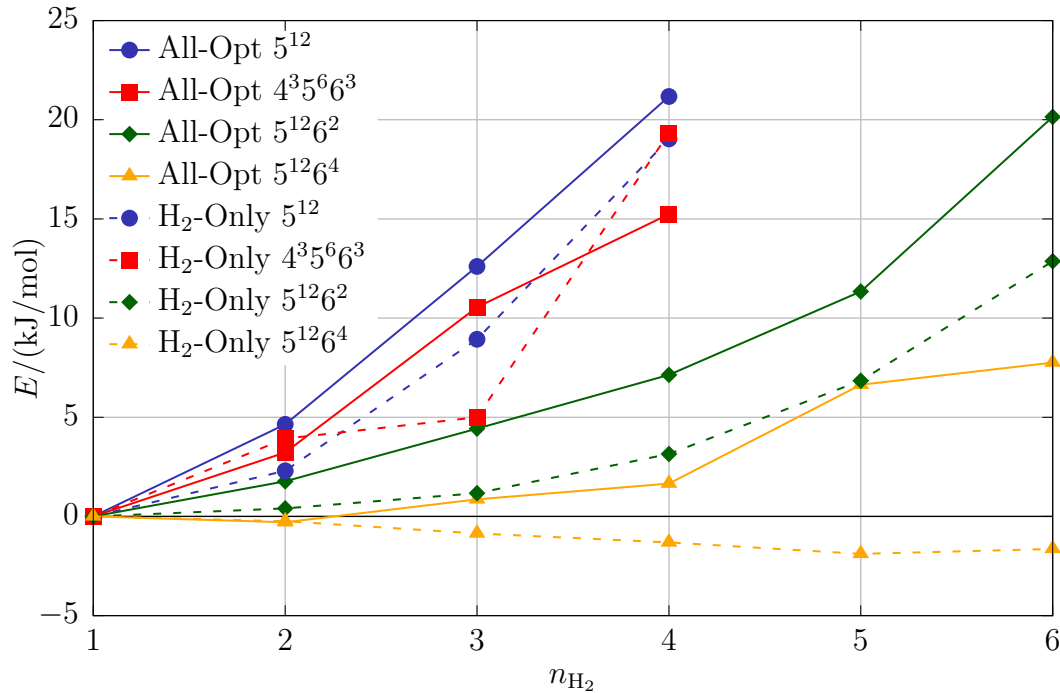
Beim  $5^{12}6^4$ -Käfig zeigt sich für die nicht optimierten Käfige für alle Besetzungen eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffmolekülen. Der Beitrag der Gast-Gast-Wechselwirkung pro Wasserstoffmolekül liegt bei 0.5 kJ/mol. Für den  $5^{12}6^4$ -Käfig, für den alle Atome optimiert wurden, weisen nur die Besetzung mit zwei Wasserstoffmolekülen eine attraktive Kraft auf.

Für alle Wasserstoffmoleküle in allen anderen Käfigen zeigt sich mit steigender Besetzung ein stark repulsives Verhalten. Für die  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfige wird ungefähr eine Verdopplung der Wechselwirkungsenergie je Wasserstoffmolekül mit jedem weiteren Gast erhalten.

Folglich kann nur dann eine attraktive Wechselwirkung beobachtet werden, wenn die Wasserstoffmoleküle durch die Käfiggröße nicht beengt werden. Dies konnte jedoch nur für den  $5^{12}6^4$ -Käfig beobachtet werden und ist abhängig von der Optimierungsmethode.

Im Abschnitt 6.2.4 wird besonders auf die geometrische Anordnung der Wasserstoffmoleküle relativ zueinander und zu den Wassergrenzschichten eingegangen.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate



**Abbildung 6.8.:** Dargestellt ist die Gast-Gast-Gesamtwechselwirkung für alle vier Käfige im Vergleich und die zwei verwendeten Optimierungsverfahren. Die gestrichelte Linie gibt die Rechnungen wieder bei denen nur die Gäste optimiert worden sind und die durchgezogenen Linien geben die Optimierungsrechnungen wieder bei der alle Atome strukturoptimiert worden sind. Bemerkenswert ist die anziehende Wechselwirkung für die Gast-Gast-Wechselwirkung im  $5^{12}6^4$ -Käfig.

### 6.2.3. Berechnung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$

Die Berechnung der Wechselwirkungsstärke zwischen den Wasserstoffmolekülen und dem Käfig ist kein hinreichendes Kriterium zur Bestimmung der Besetzungszahl von Wasserstoffmolekülen in den jeweilig untersuchten Käfigen. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die freien Reaktionsenthalpien für die Einlagerungsreaktion der Wassermoleküle in die Käfige bestimmt. Dazu wurde, wie in Abschnitt 4.1.6 beschrieben, die freie Reaktionsenthalpie unter der Näherung des idealen Gases aus der molekularen Zustandssumme berechnet. Dieser sehr rudimentäre Ansatz gibt eine grobe Abschätzung über das Verhalten des Systems gegenüber Temperatur- und Druckänderungen wieder. Ist die freie Reaktionsenthalpie negativ so läuft die Reaktion entropiegetrieben in Richtung Produkte der Reaktion ab, bis sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Dann sinkt die freie Reaktionsenthalpie auf Null ab.

Das Modell des idealen Gases hat eine Reihe von Vereinfachungen, die in Kürze diskutiert werden sollen. Es werden Ausschnitte von Festkörperstrukturen durch Gasphasenverhalten der rotatorischen und vibratorischen Zustandssumme ange-

nähert. Die freie Reaktionsenthalpie ist von den Reaktanden abhängig, welche im Experiment von flüssigen bzw. gasförmigen Gastmolekülen und einer meist festen Wasserphase ausgeht. Zudem wird bei den Zustandssummen der Produkte das Gesamtträgheitsmoment betrachtet. Die Rotationsfreiheitsgrade der Gäste in dem Produkt werden nicht betrachtet. Somit ist der Haupteinfluss auf  $\Delta_R G$  durch die Schwingungszustandssumme gegeben. Besonders großen Einfluss haben die niederfrequenten Schwingungen der Wassermoleküle bzw. der Gruppenschwingung des Käfigs.

In diesem Modell ist die Festphase eine Clathratgitterstruktur die in der Natur als leeres Gitter nicht existiert. Die absoluten Fehler zwischen den experimentellen Befunden und den theoretischen Abschätzungen sind erwartungsgemäß hoch. Dennoch sind die theoretischen Werte miteinander gut vergleichbar, da sie alle den gleichen Annahmen unterliegen. Die Berechnung von  $\Delta_R G$  erfolgte für den Druckbereich von 0.1 MPa–10 GPa und in einem Temperaturbereich von 50–300 K. Daraus wurden die  $\Delta_R G$  pT-Flächen berechnet und die pT-Werte für  $\Delta_R G = 0$  bestimmt. Leichte Abweichungen der Funktion entstehen durch zu geringe Punktwolken der Isowerte. Es sind die Funktionen aufgeführt bei denen die jeweilige Besetzung mit  $n$  Gastmolekülen die  $\Delta_R G$  Werte negativ werden.

In den folgenden Diagrammen 6.9 und 6.10 ist der Gleichgewichtszustand  $\Delta_R G = 0$  als Funktion des Drucks und der Temperatur dargestellt. Diese sollen im Folgenden für jeden der vier Käfige diskutiert und verglichen werden.

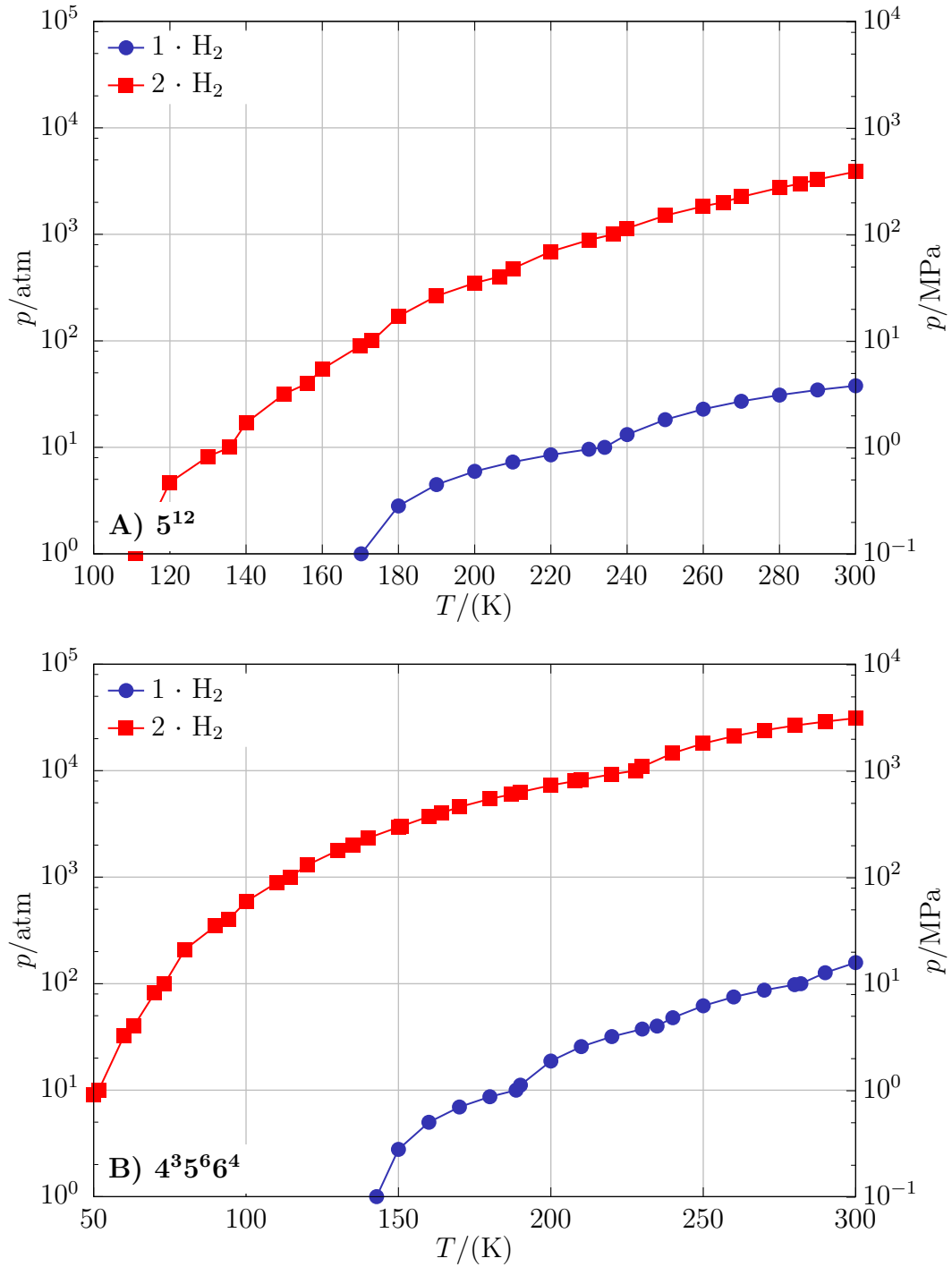
### Berechnungen von $\Delta_R G$ für den 5<sup>12</sup>-Käfig

Der 5<sup>12</sup>-Käfig zeigte bei der Berechnung der Wechselwirkungsstärke nur eine Gleichgewichtskurve für die Besetzung von  $n = 1$  bzw.  $n = 2$  Gästen. Hierbei wurden die Clathratstrukturen ausgewertet bei denen alle Wasserstoffmoleküle optimiert worden sind. Da im Falle des konstanten Gitters die Beiträge der Schwingungszustandssumme verschwinden und unrealistische Ergebnisse erzeugt werden. Beim zusätzlichen Vergleich der Wechselwirkung je Gastmolekül ( $E/n$ ) weist jede weitere Besetzung eine deutlich Abnahme von  $\Delta E/n$  auf. Dieser Trend zeigt sich auch für die Gleichgewichtskurven  $\Delta_R G$ . Wobei die Einfachbesetzung den mildesten Temperatur- und Druckbereich für die Clathratbildung besitzt und das für alle vier Käfige und jede Besetzungszahl.

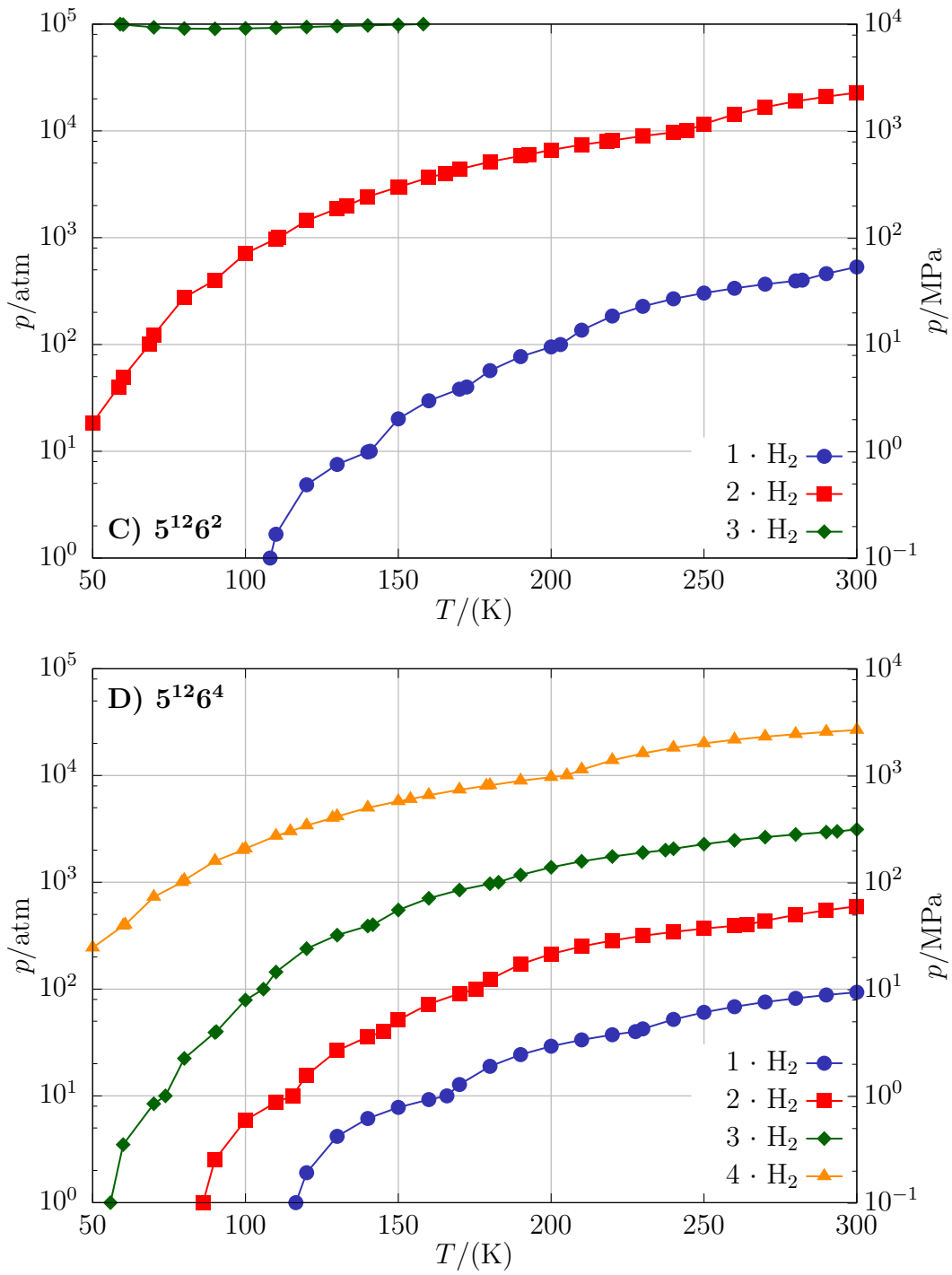
Die Bildung des Clathrats wird für die Besetzungszahl  $n = 1$  in einem Bereich von 170 K und 0.1 MPa bis 300 K und 3.7 MPa beobachtet. Höhere Gastbesetzungen wurden nur für  $n = 2$  im betrachteten pT-Bereich berechnet. Wobei extremere Bedingungen von 110 K und 0.1 MPa und bis 300 K und 400 MPa vorherrschen müssen, vgl. Abbildung 6.9 A.

Für  $n \geq 3$  wird  $\Delta_R G$  nie negativ und führt nach diesem Modell nicht zur einer Bildung des Monoclatrates.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate



**Abbildung 6.9.:** Dargestellt sind die freien Reaktionsenthalpien für den Gleichgewichtszustand  $\Delta_{\text{R}}G = 0$  für den  $5^{12}$ - und den  $4^3 5^6 6^4$ -Käfig (A und B) in Abhängigkeit der Besetzungszahl der Wasserstoffmoleküle pro Käfig.



**Abbildung 6.10.:** Dargestellt sind die freien Reaktionsenthalpien für den Gleichgewichtszustand  $\Delta_R G = 0$  für den  $5^{12}6^2$ - und den  $5^{12}6^4$ -Käfig (C und D) in Abhängigkeit der Besetzungszahl der Wasserstoffmoleküle pro Käfig.

### Berechnungen von $\Delta_R G$ für den $4^3 5^6 6^3$ -Käfig

Der  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig zeigt eine große Ähnlichkeit zum  $5^{12}$ -Käfig. Für den  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig ist allerdings die Zweifachbesetzung weniger bevorzugt als im  $5^{12}$ -Käfig. Dies führt auch bei den berechneten  $\Delta_R G$ -Werten zu einer Abnahme der Stabilität des zweifach besetzten  $4^3 5^6 6^3$ -Käfigs. Die Einfachbesetzung liegt in der Größenordnung des  $5^{12}$ -Käfigs mit 140 K und einem Druck von 0.1 MPa und endet bei 300 K und 15 MPa. Die Zweifachbesetzung benötigt dagegen deutlich extremere Bildungsbedingungen mit 50 K und 1 MPa bis 300 K und 3 GPa.

Höhere Besetzungen treten im untersuchten pT-Bereich in diesem Käfig nicht mehr auf, vgl. Abbildung 6.9 B.

### Berechnungen von $\Delta_R G$ für den $5^{12} 6^2$ -Käfig

Der  $5^{12} 6^2$ -Käfig und somit der nächst größere Käfig zeigte für seine Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit der Gastbesetzung ein Minimum bei  $n = 3$  bzw.  $n = 4$ , je nach Optimierungsverfahren. Für die normierten Wechselwirkungsenergien  $E/n$  findet sich für die Einlagerung der Gäste eine positive konstante Steigung, die kleiner ausfällt als bei dem  $5^{12}$ - und  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig.

Beim  $5^{12} 6^2$ -Käfig findet die Einlagerung eines Wasserstoffmoleküls bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drücken als bei den bereits besprochenen Käfigen statt. Für die Einfachbesetzung wird ein pT-Bereich von 110–300 K und 0.1–53 MPa benötigt. Besetzungen für  $n = 2$  zeigen den gleichen Verlauf, wie die  $\Delta_R G$ -Funktion für die gleiche Besetzung des  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig. Eine Dreifachbesetzung des  $5^{12} 6^2$ -Käfigs tritt bei unrealistisch hohen Drücken und sehr niedrigen Temperaturen auf. Der Bereich ist auf 50–150 K und 10 GPa einzuschränken.

Besetzungen mit  $n \geq 4$  sind demnach nicht mehr zu beobachten. Diese Sachverhalte sind in Abbildung 6.10 C dargestellt.

### Berechnungen von $\Delta_R G$ für den $5^{12} 6^4$ -Käfig

Der größte der untersuchten Käfige ist der  $5^{12} 6^4$ -Käfig. Dieser hat ein sehr unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu den drei anderen untersuchten Käfigen. Der  $5^{12} 6^4$ -Käfig hat als einziger Käfig für die Besetzung der gesamtoptimierten Strukturen eine negative Käfig-Gast-Wechselwirkungsenergie über alle getesteten Besetzungszahlen. Hierbei sind die  $E/n$ -Werte annähernd bis  $n = 4$  konstant und steigen danach langsam an. Zusätzlich ist bei kleinen Besetzungen eine Gast-Gast-Wechselwirkung zu beobachten, die in keinem anderen untersuchten Käfig beobachtet werden konnte.

Die freien Enthalpien zeigen für Besetzungen bis  $n = 4$  eine Bildung des Clathrates. Für  $n \geq 5$  wird  $\Delta_R G$  nicht negativ und somit sind sie keine beobachtbaren Phasen. Im direkten Vergleich der Gleichgewichtsfunktionen für die Einfachbesetzung zwischen den vier Käfigen wird die Clathratbildung im kleinsten  $5^{12}$ - und  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig bei milderem Druck- und Temperaturbedingungen beobachtet.



Dabei weist der  $5^{12}6^2$ -Käfig im Gesamtvergleich die schlechteste Fähigkeit auf das Wasserstoffmolekül im Käfig thermodynamisch zu stabilisieren. Bei Besetzungen mit zwei bis drei Gastmolekülen im  $5^{12}6^4$ -Käfig liegen die Gleichgewichtsfunktionen zwischen denen der ein- und zweifach Besetzungen der  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfige.

Die Vierfachbesetzung des größten untersuchten Käfigs bewegt sich im Temperaturbereich von 50–300 K und im Druckbereich von 24 MPa–2.6 GPa. Es sei hier nochmals erwähnt, dass durch die rudimentären Annahmen in der Berechnung der freien Enthalpien diese Werte relativ zu behandeln sind und keine absoluten Aussagen darstellen. Eine Vergleichbarkeit zwischen den Rechnungen ist dennoch gegeben.

#### 6.2.4. Evaluierung der Monokäfigmodelle

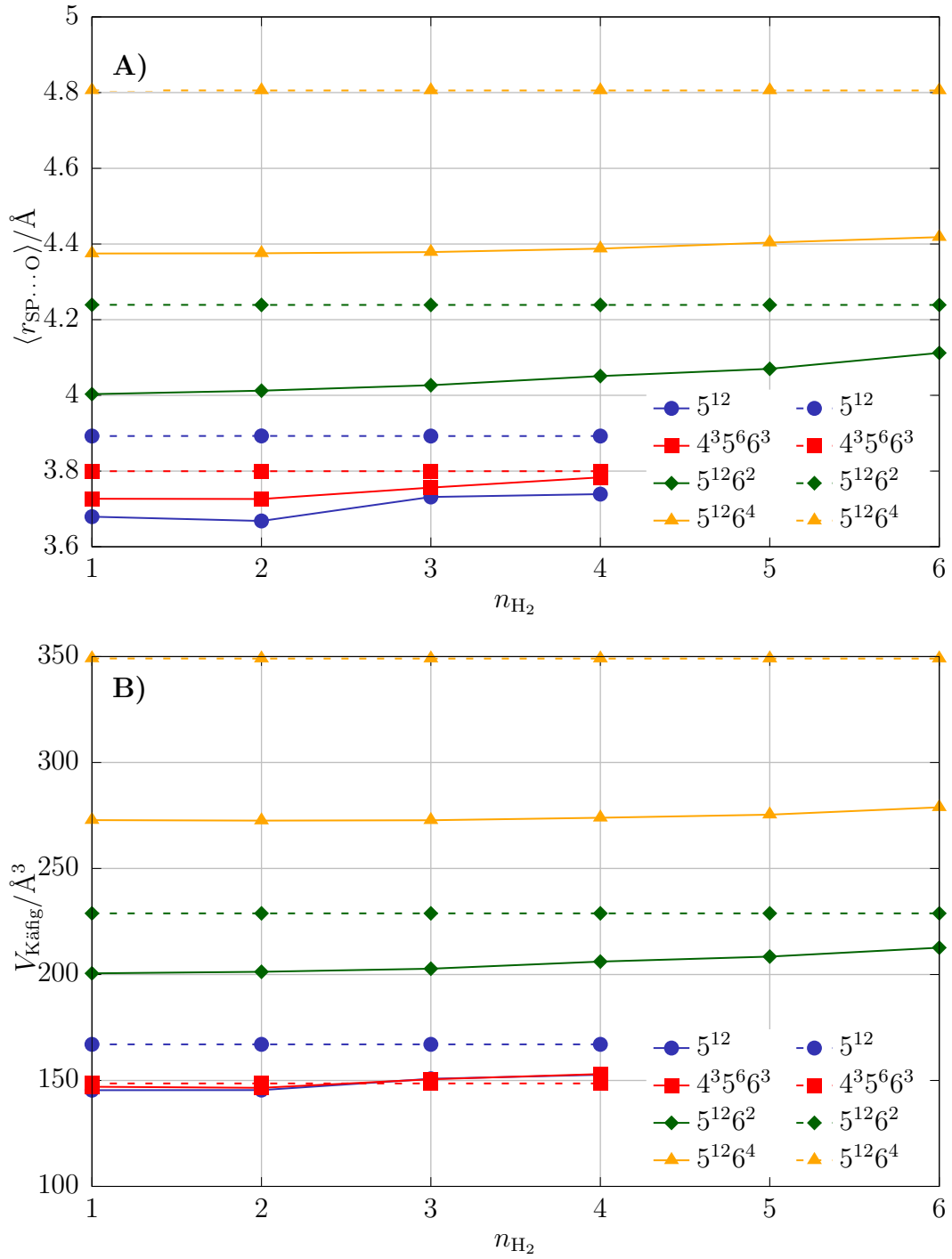
Dieser Abschnitt beschreibt die Veränderungen von berechneten Käfigparametern mit steigender Gastbesetzungszahl in den vier untersuchten Käfigen. Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Untersucht wurde das Punktvolumen der Käfige, der mittlere Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand im Käfig und der Abstand zwischen dem Schwerpunkt des Käfigs und den Sauerstoffatomen im Käfig. Die drei untersuchten Parameter hängen wechselseitig miteinander zusammen. So ist das Volumen abhängig vom mittlerem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand und vom mittleren Schwerpunkts-Sauerstoff-Abstand. Diese geben Rückschlüsse über die Güte des gewählten Modells und stellen eine direkte Vergleichbarkeit zu röntgenkristallographischen Daten her.

##### Käfigeigenschaften des $5^{12}$ -Käfigs

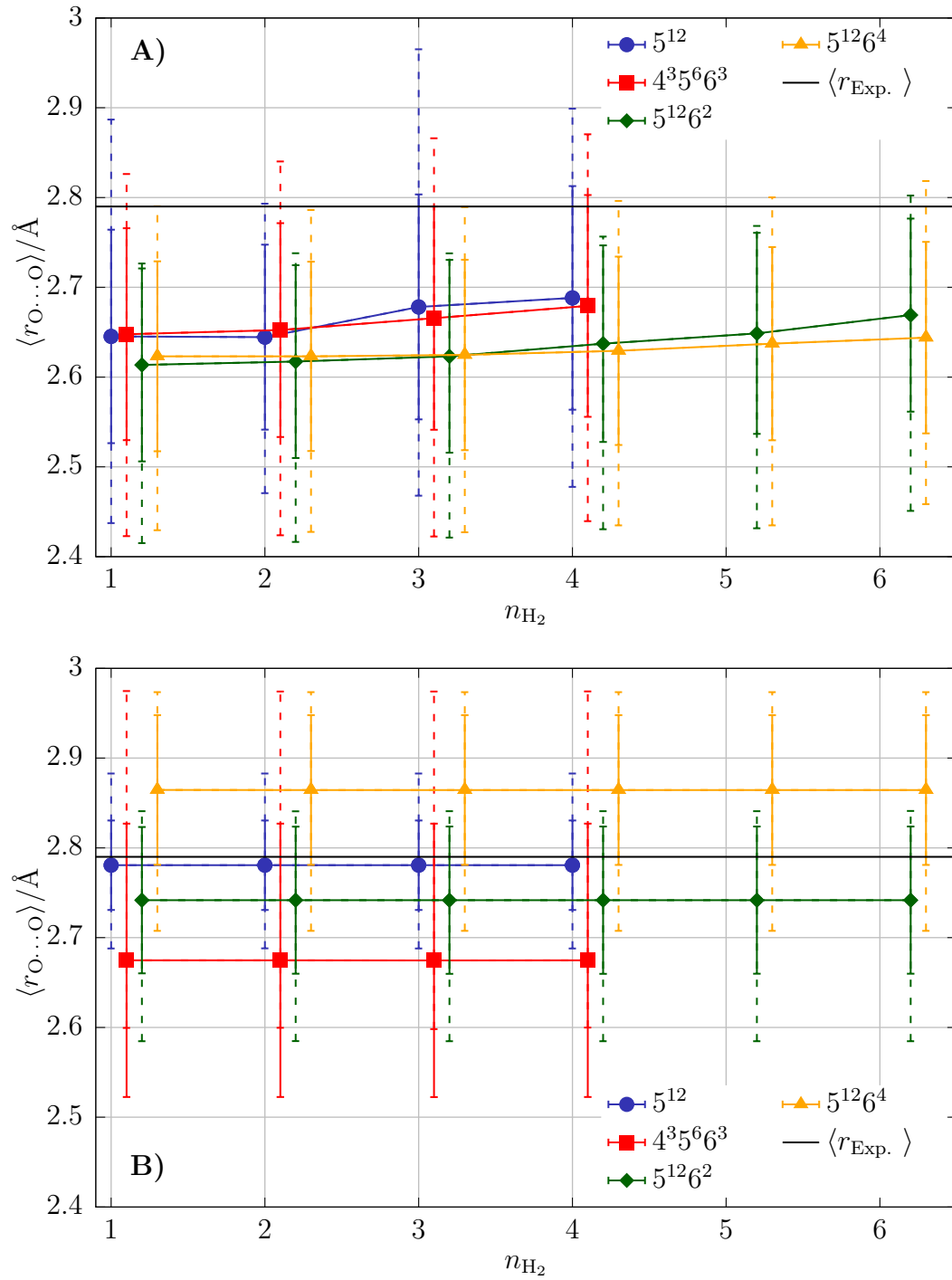
Der  $5^{12}$ -Käfig zeigt für den mittleren Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand ein leicht ansteigendes Verhalten mit Zunahme der Wasserstoffmolekülbesetzung von  $n = 1 - 4$  von 2.65–2.69 Å. Das entspricht einer Bindungsaufweitung von 1.6 %. Die Standardabweichung beträgt im Mittel 0.12 Å, wobei der minimale und maximale Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand bis zu 0.2 Å um den Mittelwert streut. Nur der Käfig mit der Zweifachbesetzung besitzt die geringsten Streuwerte und demnach auch die kleinste Standardabweichung. Der  $5^{12}$ -Käfig ist mit der Zweifachbesetzung deutlich symmetrischer als für jede andere Besetzung. Im Vergleich zu dem experimentellen mittleren Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand [56, 182] fällt der mittlere Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand um 0.15 Å zu klein aus. Der Käfig aus den theoretischen Berechnungen ist somit zu klein und zeigt gegenüber größeren Besetzungen ein repulsiveres Wechselwirkungsverhalten.

Der Sauerstoff-Schwerpunktsabstand (gleichbedeutend mit dem Kavitätsradius) steigt mit der Besetzungszahl im Trend an. Dieser hat allerdings ein Minimum bei  $n = 2$  mit 3.67 Å. Das entspricht einer Aufweitung des Kavitätsradius von 0.07 Å um 2%. Für die Strukturen bei denen nur die Wasserstoffmoleküle optimiert wurden, hat der Käfig einen konstanten Kavitätsradius von 3.9 Å. Bei dem

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate



**Abbildung 6.11.:** In Abbildung A sind für die vier Käfige die Veränderungen der Kavitätsradien mit steigender Gastbesetzung dargestellt. Abbildung B zeigt für die vier Käfige den Volumenanstieg mit steigender Besetzung. Die durchgezogene Linie steht für die Besetzung bei der alle Atome optimiert wurden und die gestrichelte für die Optimierung bei denen nur die Gäste optimiert wurden.



**Abbildung 6.12.:** In Abbildung A und B sind für die vier Käfige die Veränderungen der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände gegen die Besetzungszahlen aufgetragen. Wobei in Abbildung A alle Atome und Abbildung B die Gäste optimiert wurden.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

Optimierungsprozess verringert sich der Radius um knapp  $0.2 \text{ \AA}$ . Der mittlere Kavitätsradius im Experiment beträgt  $3.1 \text{ \AA}$  [121].

Das Punktvolumen des Käfigs beträgt für die Einfach- und Zweifachbesetzung  $145 \text{ \AA}^3$  und steigt bei  $n = 4$  auf  $152 \text{ \AA}^3$ , das entspricht einer Volumenzunahme von  $4.6 \%$ . Das Fehlen des Minimums des Volumens ist auf die Deformation des Käfigs zurückzuführen, dies deckt sich wiederum mit den vorher getroffenen Aussagen.

### Käfigeigenschaften des $4^35^66^3$ -Käfigs

Der  $4^35^66^3$ -Käfig verhält sich ähnlich wie der  $5^{12}$ -Käfig. Der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand steigt mit zunehmender Wasserstoffanzahl von  $2.65\text{--}2.68 \text{ \AA}$  an. Auch die Bindungsaufweitung ist mit  $1.2 \%$  marginal geringer als beim  $5^{12}$ -Käfig und die Standardabweichung liegt bei  $0.12 \text{ \AA}$ . Durch das Auftreten verschiedener Grenzflächenmotive (hexagonale, pentagonale Grenzflächen) wurde erwartet das größere Standardabweichungen auftreten. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die Maximal- und Minimalwerte des Sauerstoff-Sauerstoff-Abstandes sind gleichmäßiger verteilt im Vergleich zum  $5^{12}$ -Käfig. Dennoch bleibt der Wert unter den experimentellen Werten für den Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand [182].

Der Kavitätsradius steigt mit steigender Besetzung ebenfalls von  $3.72\text{--}3.78 \text{ \AA}$  an. Dies entspricht einer Aufweitung von  $1.6\%$ . Somit ist die Veränderung des Käfigs geringer als beim  $5^{12}$ -Käfig. Für das Optimierungsverfahren bei dem nur die Gastmoleküle optimiert wurden, konnte ein mittlerer Käfigradius von  $3.8 \text{ \AA}$  ermittelt werden. Der  $4^35^66^3$ -Käfig kontrahiert daher weniger stark als der  $5^{12}$ -Käfig über den Optimierungsprozess.

Das Volumen des  $4^35^66^3$ -Käfig beträgt  $147\text{--}153 \text{ \AA}^3$  für  $n = 1\text{--}4$ . Das entspricht einer Zunahme des Volumens von  $3.9 \%$ . Der  $5^{12}$ - und der  $4^35^66^3$ -Käfig sind gleich groß. Die teilloptimierte Struktur hat ein konstantes Volumen von  $149 \text{ \AA}^3$ . Beim Vergleich der Kavitätsradien und Volumen lässt sich schlussfolgern, dass der Käfig durch eine größere Anzahl an Gastmolekülen stärker deformiert wird. Der Kavitätsradius für das Optimierungsverfahren bei denen alle Atome optimiert wurden bleibt immer unter dem konstanten Wert der Käfige bei denen nur die Gäste optimiert wurden. Dieser Trend ist nicht für das Volumen beobachtet worden, da der Käfig sich deformiert und sein Volumen zunimmt.

### Käfigeigenschaften des $5^{12}6^2$ -Käfigs

Der  $5^{12}6^2$ -Käfig ist der am wenigsten kugelförmige Käfig und zeigt ein Ansteigen des Sauerstoff-Sauerstoff-Abstands mit steigender Besetzungszahl, wie der  $5^{12}$ - und der  $4^35^66^3$ -Käfig. Der  $5^{12}6^2$ -Käfig kann ein bis sechs Wasserstoffmoleküle aufnehmen und hat einen deutlichen Anstieg des Sauerstoff-Sauerstoff-Abstandes von  $2.61\text{--}2.67 \text{ \AA}$ . Das entspricht einen Anstieg des Abstandes um  $2.2 \%$ . Der Abstand ist insgesamt kleiner als der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand im  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfig.

Der Sauerstoff-Schwerpunkt Abstand steigt im Vergleich aller Käfige über die Gastbesetzung am stärksten an, von 4.00 Å bei  $n = 1$  und auf 4.11 Å bei  $n = 6$ . Das entspricht einem Anstieg von 2.4 %. Damit erfährt dieser Käfig die groten Veränderungen mit der Besetzungszahl. Für die Strukturen bei denen nur die Gäste optimiert wurden, wird ein Kavitätsradius von 4.24 Å erhalten. Beim Optimierungsprozess zieht sich der Käfig um 0.1–0.2 Å zusammen.

Das Volumen des  $5^{12}6^2$ -Käfig steigt erwartungsgemäß mit der Besetzungszahl an. Für die gesamtoptimierten Strukturen steigt das Volumen mit steigender Besetzung um 6 % von 200–212 <sup>3</sup> an. Die Strukturen bei denen nur die Gäste optimiert wurden, liegt das Volumen konstant bei 228 <sup>3</sup>. Der mittlere Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt 2.74 Å und fällt im Mittel um 0.1 Å höher aus, als für die gesamtoptimierten Strukturen.

### Käfigeigenschaften des $5^{12}6^4$ -Käfigs

Der  $5^{12}6^4$ -Käfig hat die geringste Zunahme des Sauerstoff-Sauerstoff-Abstands aller Käfige und hat einen Anstieg mit steigender Besetzung von 0.8 %. Die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände liegen für die Besetzungen im Bereich von 2.62–2.64 Å. Wobei die Zunahme jeweils für  $n = 1 - 2, 3 - 4, 5 - 6$  stufenweise konstant sind. Die Standardabweichung liegt im Bereich aller anderen untersuchten Käfige bei 0.11 . Die Maximalwerte für den Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand sind kleiner als für die  $4^35^66^3$ - und  $5^{12}$ -Käfige. Für das Optimierungsverfahren bei denen nur die Gäste optimiert wurden, wird ein Bindungsabstand von 2.86 Å erhalten und weicht somit um +0.07 Å von den mittleren experimentellen Werten ab. Wohingegen die Abweichungen der volloptimierten Strukturen bei 0.15  und damit unter den experimentellen Werten liegen [183].

Der Kavitätsradius nimmt mit steigender Besetzung von 4.37–4.42  zu. Die Zunahme ist mit 1.0 % geringer als bei den kleinen Käfigen, diese erfahren eine deutlich stärkere Veränderungen mit steigender Wasserstoffmoleklzahl. Die experimentellen Kavitätsradien für den  $5^{12}6^4$ -Käfig liegen bei 4.73  und sind somit deutlich höher (mittel 0.34 ) als für die gesamtoptimierten Strukturen. Im Vergleich zu dem Optimierungsverfahren bei denen nur die Gastmoleküle miteinbezogen worden sind, wird ein Kavitätsradius von 4.81 Å erhalten und liegt um 0.08 Å über den experimentellen Befunden.

Das Volumen steigt bei Besetzung des  $5^{12}6^4$ -Käfig mit steigender Wasserstoffbesetzung von 273 auf 279 Å, welches einer Zunahme um 2.2 % entspricht. Für die Strukturen bei denen die Gäste optimiert wurden, liegt das Volumen des Käfigs bei 350 <sup>3</sup>. Dieses Volumen ist um 74 Å<sup>3</sup> groer als für die gesamtoptimierten Strukturen. Es wird eine Differenz von 22 % erhalten. Das Punktvolumen liegt für den experimentellen Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungsabstand von 2.79 Å bei 327 <sup>3</sup>. Das Volumen wird für die gesamtoptimierten Strukturen für alle Monoclatratkäfige unterschätzt. Wobei die Modelle bei denen nur die Gäste optimiert worden sind, entweder im Bereich oder wie im Falle des  $5^{12}6^4$ -Käfigs über den experimentellen Werten liegen.

### Zusammenfassung

Alle gesamtoptimierten Strukturen zeigen für alle Käfige und Besetzungen deutlich zu kleine Bindungsabstände im Vergleich zum Experiment. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Wassermoleküle in den Monokäfigen nur drei von vier Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und somit Wechselwirkungspartner für die Wasserstoffbrückenbindung fehlen. Damit gibt es keine zusätzlichen Wechselwirkungen, die die Bindungsabstände aufweiten oder reduzieren könnten. Die Monokäfige können dadurch leichter ihr Volumen und ihren Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungsabstand reduzieren. Durch die Verkleinerung der Käfige wird die Besetzungszahl der Wasserstoffmoleküle in diesem Modell unterschätzt. Dies zeigt der direkte Vergleich mit den Modellstrukturen in denen nur die Wasserstoffmoleküle optimiert worden sind. Hinzu kommt, dass die Wasserstoffmoleküle mit dem Käfig zusätzlich Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen ausbilden, die den Käfig nach innen hin zusammen ziehen. Die Methan- und Kohlenstoffdioxidclathrate liegen besser im experimentellen Bereich.

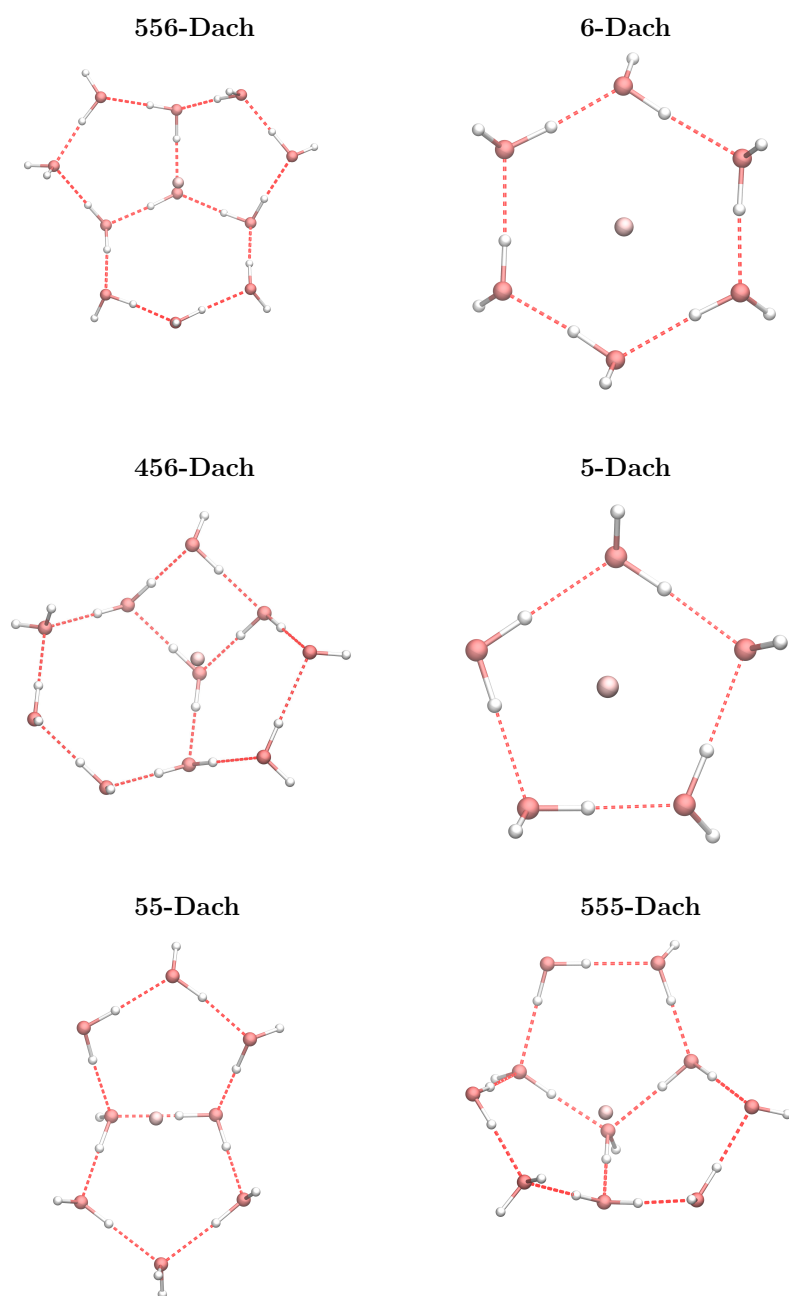
Die verwendeten Modellstrukturen wurden den Experimenten entlehnt. Bei genauer Betrachtung der Bindungs- und Kavitätsradien zeigt sich allerdings, dass nur der  $5^{12}$ -Käfig ideal gebaut werden konnte. Alle anderen Käfige liegen leicht verschoben zum Bereich des Experiments [56, 182]. Es ist zweckdienlich Käfige während der Optimierung konstant zu halten, um Eigenschaften zwischen dem Käfig und Gastmolekülen sowie zwischen Gastmolekülen zu bestimmen. Das System kann damit dichter ans Experiment angelehnt werden. Nachteilig ist jedoch die Abhängigkeit der Berechnung der Eigenschaften von der Methode und dem Basissatz und dies somit nicht zwangsläufig zur Verbesserung der Ergebnisse führen muss.

Abschließende Testrechnungen die nicht in dieser Arbeit veröffentlicht wurden, zeigen das bessere Ergebnisse für Monocathratkäfige erzielt werden können, wenn für diese Strukturen erst nur die Gäste und anschließend alle Atome optimiert werden. Dies zeigt für einige wenige Testrechnungen kleinere Abweichungen zu den experimentellen Werten.

### 6.2.5. Orientierung der Wasserstoffmoleküle zur Käfigwand

Eine besonders wichtige Fragestellung betrifft die relative Lage der Wasserstoffmoleküle zu- und untereinander sowie zur Käfigwand. Darüberhinaus geben sie wichtige Hinweise für die Auswertung der Raman-Schwingungsfrequenzen.

Der attraktive Teil der Gesamtwechselwirkung wird vorwiegend durch die Gast-Käfig-Wechselwirkung dominiert, wobei die repulsiven Anteile durch die Gast-Gast-Wechselwirkung verursacht werden. Dieser Abschnitt soll klären ob es für die Besetzungen an den Käfigwänden bevorzugte Positionen gibt und diese aufzeigen. Lokshin et al. zeigte, dass der mittlere Gast-Gast-Abstand bei  $2.93 \text{ \AA}$  liegt und der mittlere Abstand zwischen Gast und Schwerpunkt des Käfigs bei  $1.80 \text{ \AA}$  zu



**Abbildung 6.13.:** Dargestellt sind die Strukturelemente an denen die Wasserstoffmoleküle an den Käfigwänden adsorbieren können. Der Schwerpunkt der Wasserstoffmoleküle ist zusätzlich gekennzeichnet.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

finden ist [56]. Diese Eigenschaften werden besonders für die großen  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfige selbst für Besetzungen von bis zu sechs Wasserstoffmolekülen je Käfig eingehalten. In der nachfolgenden Abbildung 6.13 sind ausgewählte Käfigstrukturen (Dächer) gezeigt an denen die Wasserstoffmoleküle adsorbieren.

### Die Orientierung im $5^{12}$ -Käfig

Der  $5^{12}$ -Käfig hat lediglich pentagonale Flächen auf die sich die Wasserstoffmoleküle legen könnten. In Abbildung 6.14 ist der Abstand des Wasserstoffmolekülschwerpunkts zum Käfigschwerpunkt dargestellt. Für die gesamtoptimierten Strukturen zeigt sich für  $n = 1$  eine Abweichung vom Käfigschwerpunkt von  $0.16 \text{ \AA}$ . Das Wasserstoffmolekül verbleibt im Käfigzentrum und wird durch die Strukturoptimierung nicht aus dem Käfigschwerpunkt bewegt. Mit steigender Besetzung verlassen die Wasserstoffmoleküle das Zentrum, bis sich für größere Besetzungen ein Maximalwert des Käfig-Wasserstoffmolekül-Schwerpunktabstands von  $1.51 \text{ \AA}$  einstellt. Ab diesen Maximalwert ist eine weitere Aufnahme von Wasserstoffmolekülen nicht mehr möglich und der Käfig zerberstet.

Bei Besetzungen  $n > 1$  ist der Gast-Gast-Schwerpunktsabstand zwischen den benachbarten Wasserstoffmolekülen konstant bei  $2.44 \text{ \AA}$ . Die Repulsion zwischen den Wasserstoffmolekülen treibt die Moleküle dichter an die Grenzfläche. Die Wasserstoffmoleküle legen sich für höhere Besetzungen jeweils auf die pentagonale Grenzfläche. Für  $n = 4$  wird zusätzlich beobachtet, dass ein Wasserstoffmolekül sich in ein Dach aus drei pentagonalen Grenzflächen legt (555-Dach), sodass das Wasserstoffmolekül zu dem zentralen Dachsauerstoffatom zeigt.

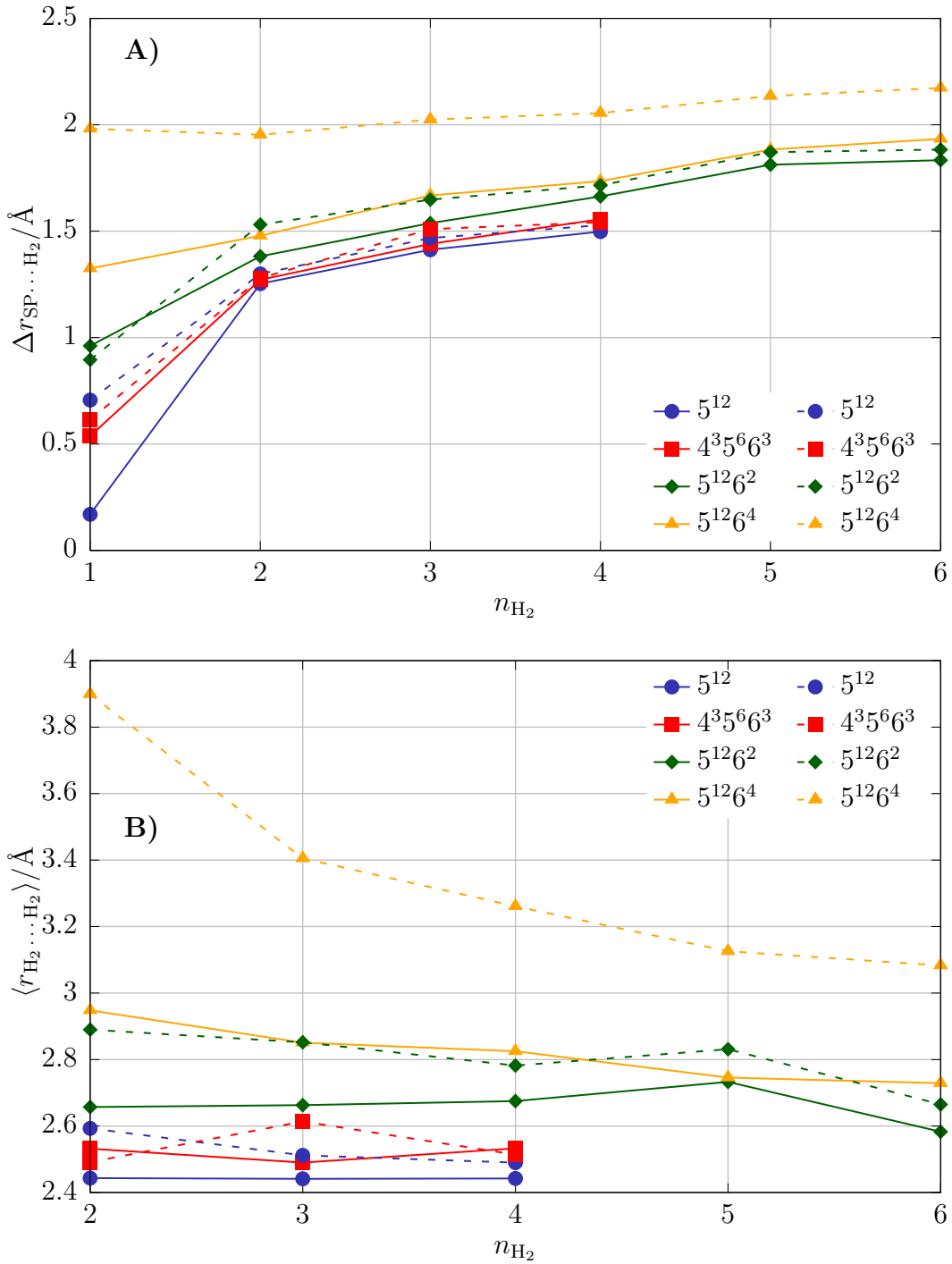
Für die Gastadsorptionen an dem Wassergitter werden kaum Unterschiede zwischen den Optimierungsverfahren festgestellt. Da das Volumen der teiloptimierten Strukturen leicht größer ist, können sich die Wasserstoffmoleküle besser aus dem Weg gehen.

### Die Orientierung im $4^35^66^3$ -Käfig

Der  $4^35^66^3$ -Käfig zeigt für die zwei Optimierungsverfahren ein ähnliches Verhalten. Dies wird auf geringe Unterschiede zwischen den Endgeometrien, Volumina und Kavitätsradien der Käfige zurückgeführt. So steigt mit zunehmender Wasserstoffbesetzung der mittlere Abstand der Wasserstoffmoleküle zum Käfigschwerpunkt an. Die Moleküle nähern sich somit, wie beim  $5^{12}$ -Käfig den Käfigwänden und haben einen Grenzwert bei den der Käfig sich umlagert von  $1.5 \text{ \AA}$ .

Der Abstand zwischen den Wasserstoffmolekülen variiert leicht zwischen den verschiedenen Käfigbesetzungen. So zeigen sich mittlere Wasserstoffmolekülabstände von  $2.5 \text{ \AA}$ . Unterschiede zwischen den Optimierungsverfahren liegen vorrangig an der Deformation des Käfigs in Längsachsen entlang der Ebenen auf denen die Wasserstoffmolekülschwerpunkte liegen. Die Struktur, bei der nur die Gäste optimiert wurden, kann sich der Käfig nicht deformieren. Dadurch werden





**Abbildung 6.14.:** In Abbildung A sind für die vier Käfige die Veränderungen der Schwerpunktsabstände zwischen Käfig und den Wasserstoffmolekülen mit steigender Gastbesetzung dargestellt. Abbildung B zeigt für die vier Käfige den Schwerpunktsabstand der Wasserstoffmoleküle zueinander mit steigender Besetzung. Die durchgezogene Linie steht für die Besetzung bei der alle Atome optimiert wurden und die gestrichelte für die Optimierung bei denen nur die Gäste optimiert wurden.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

andere Grenzflächen besetzt.

Weiterhin wird das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff an den Grenzschichten untersucht. Für  $n = 2, 3$  für die gesamtoptimierten Strukturen werden 555- und 456-Dächer besetzt. Wobei die 456-Dächer eher einer diffusen Besetzung gleicht und weniger genau beschrieben werden kann, im Gegensatz zu allen anderen Grenzflächen. Für  $n = 4$  legt sich ein Großteil der Wasserstoffmoleküle auf bereits vorhandene hexagonale Grenzschichten. Wobei die restlichen Gastmoleküle sich zu den Sauerstoffatomen ausrichtet und auf 55- und 556-Dächer legt.

Für die Strukturen bei denen nur die Gäste optimiert wurden, wird eine stärkere Strukturierung der Wasserstoffmoleküle im Käfig festgestellt. Schon für geringe Wasserstoffmolekülbesetzungen werden Adsorptionen auf die hexagonalen Grenzschicht beobachtet. Andererseits werden bei großen Besetzungszahlen 556-Dächer von der Hälfte aller Gäste besetzt. Steigt die Repulsion zwischen den Wasserstoffmolekülen werden hexagonalen Grenzschichten bevorzugt. Dies kann durch das Näherkommen der Gastmoleküle an die hexagonale Schicht und durch das Sinken des inneren Druckes begründet werden, vgl. 6.1.2.

### Die Orientierung im $5^{12}6^2$ -Käfig

Der  $5^{12}6^2$ -Käfig ist für die Einlagerung der Wasserstoffmoleküle im Vergleich zu den kleineren Käfigen strukturierter. Ein einzelnes Wasserstoffmolekül wird im Zentrum nicht ausreichend stabilisiert und optimiert sich auf die Wassergrenzschichten, anders als der  $5^{12}$ -Käfig. Dies zeigt sich auch im Abstand zwischen den Wasserstoffmolekülen und dem Käfigschwerpunkt. Für  $n = 1$  optimiert sich der Wasserstoff in das 555-Dach, wenn alle Atome optimiert wurden und legt sich dagegen auf die hexagonale Grenzschicht, wenn nur die Gastmoleküle optimiert wurden. Steigt die Besetzung von Wasserstoffmolekülen im  $5^{12}6^2$ -Käfig an, so entfernen sich die Wasserstoffmoleküle weiter vom Schwerpunkt des Käfigs. Bis diese, ähnlich wie bei den vorher besprochenen Käfigen, einen scheinbaren Sättigungsabstand von  $1.8 \text{ \AA}$  erreichen.

Der  $5^{12}6^2$ -Käfig bietet ein ausreichend großes Volumen, sodass der mittlere Schwerpunktsabstand zwischen den Wasserstoffen bis  $n = 4$  nur leicht um  $0.02 \text{ \AA}$  für die gesamtoptimierten Strukturen zunimmt. Die Strukturen bei denen nur die Wasserstoffe optimiert wurden, zeigen deutlich größere Abstände zwischen den Wasserstoffmolekülen im Mittel um  $1.1 \text{ \AA}$ . Diese korrelieren mit den größeren Volumen zwischen den Optimierungsverfahren. Die Wasserstoffmoleküle kommen sich trotz hoher Besetzungen nicht so nah wie im  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfig. Sie sind somit deutlich besser geeignet höhere Wasserstoffmolekülbeladungen aufzunehmen.

Die Besonderheit des  $5^{12}6^2$ -Käfig liegt in der Besetzung der Wasserstoffmoleküle im Käfig. Für Besetzungen mit  $n = 1 - 3$  Wasserstoffmoleküle werden für alle Besetzungen die gleichen Adsorptionen der Wasserstoffmoleküle an der Käfig-

wand beobachtet. Das Strukturmotiv an dem adsorbiert wird, ist ein 555-Dach. Es gibt im  $5^{12}6^2$ -Käfig vier Besetzungsstellen für 555-Dächer, wobei durch die Symmetrie drei äquivalent und von einem 55-Dach schwer zu unterscheiden sind.

Steigt die Besetzung weiter an, werden sukzessiv Wasserstoffmoleküle an den hexagonalen Grenzen adsorbiert. Dieses Verhalten ist unabhängig von der gewählten Optimierungsmethode. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass die Inputstrukturen nicht maßgeblich für das Ergebnis der Outputstrukturen verantwortlich sind, da für  $n > 3$  die Inputstrukturen so gebaut worden sind, dass alle weiteren Wasserstoffmoleküle zu einer hexagonalen Grenzschrift zeigen. Vorstellbar wären auch planarere Inputstrukturen gewesen, wie quadratisch-planare und pyramidale Konfigurationen der Wasserstoffmoleküle.

### Die Orientierung im $5^{12}6^4$ -Käfig

Der  $5^{12}6^4$ -Käfig zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie der  $5^{12}6^2$ -Käfig für den Abstand vom Käfigschwerpunkt zu den Wasserstoffmolekülen, wenn alle Atome optimiert wurden. Der Wasserstoffmolekülabstand vom Käfigschwerpunkt ist größer als im  $5^{12}6^2$ -Käfig, da der mittlere Käfigradius im  $5^{12}6^4$ -Käfig größer ist. Die Adsorption wird an einem 555-Dach für die Besetzung mit einem Wasserstoffmolekül beobachtet. Scheinbar kann die Wechselwirkung zwischen Käfig und den Wasserstoffmolekülen in den 555-Dächern besser als an hexagonale Grenzschriften stabilisiert werden, da für diese mehr Wechselwirkungszentren zur Verfügung stehen. Für die Strukturen bei denen nur die Gastmoleküle optimiert wurden, ist der Schwerpunktsabstand annähernd konstant. Dies spricht für sehr symmetrische Wasserstoffschwerpunktspolyeder.

Im Vergleich der beiden Optimierungsverfahren zeigen die gesamtoptimierten Strukturen eine Abnahme des Schwerpunktsabstandes zwischen den Wasserstoffmolekülen. Dies ist durch die Volumenabnahme zu erklären, bedingt durch das Zusammenziehen des Käfigs während der Optimierung. Somit treten repulsivere Wechselwirkungen mit steigender Wasserstoffmolekülbesetzung in den Vordergrund.

Bei den Strukturen, für die nur die Gäste optimiert worden sind, wird dagegen ein anderes Verhalten beobachtet. Die Gäste können sich in dieser Modelanordnung aufgrund des größeren Volumens leichter aus dem Weg gehen. Der Schwerpunktsabstand zwischen den Wasserstoffmolekülen für  $n = 2$  liegt bei  $3.9 \text{ \AA}$ . Dieser ist um  $1.4 \text{ \AA}$  größer als im  $5^{12}$ -Käfig. Steigt die Wasserstoffbeladung weiter an so sinkt der mittlere Wasserstoffmolekülabstand auf  $3.1 \text{ \AA}$  bei  $n = 6$  ab. Somit ist dieser Abstand immer noch deutlich größer als für die gesamtoptimierten Strukturen. Die Wasserstoffmolekülschwerpunkte bilden im Inneren des  $5^{12}6^4$ -Käfigs eine trigonale Bipyramide.

Der  $5^{12}6^4$ -Käfig zeigt kein einheitliches Verhalten gegenüber der Adsorption von Wasserstoffmolekülen an den Käfigwänden. Diese zeigen für die Besetzung  $n = 2$  eine Adsorption auf einer hexagonalen Grenzfläche und an einem 555-Dach.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

Dies ist unvermeidlich da sich Wasserstoffmolekülschwerpunkte diametral gegenüber liegen. Für die Besetzung  $n = 3$  wird eine leichte Verzerrung des Käfigs und Adsorption der Wasserstoffmoleküle auf jeweils zwei hexagonalen Grenzsichten und einem 56-Dach beobachtet. Steigt die Besetzung weiter, so werden Wasserstoffmoleküle an pentagonalen-, hexagonalen Flächen, 55-, 555- und 556-Dächer gefunden.

Die Inputstrukturen für  $n = 5$  wurde als trigonale Bipyramide aufgebaut und ändert für beide Optimierungsverfahren die Polyederstruktur in eine quadratische Pyramide, wobei hexagonale Flächen und verschiedene Dächer besetzt werden. Bei einer sechsfachen Besetzung werden oktaedrische Strukturen für die Wasserstoffmolekülschwerpunkte im Inneren des  $5^{12}6^4$ -Käfigs gefunden, wobei die Wasserstoffmoleküle versuchen auf hexagonalen Flächen zu adsorbieren. Darüber hinaus werden 55-, 555- und 556-Dächer gefunden.

### Zusammenfassung der Wasserstoffmolekülorientierung

Die Schwerpunktsabstände zwischen den Gästen und dem Käfig steigen mit steigender Besetzung an und erreichen für jeden Käfig ein spezifisches Maximum, das vom Kavitätsradius und der Besetzung abhängt.

Invers verhalten sich die Gast-Gast-Abstände. Diese sinken mit steigender Besetzung, da das freie Volumen abnimmt und die Wasserstoffmoleküle sich schlechter aus dem Weg gehen können.

Die Käfigstrukturmotive, die von Wasserstoffmolekülen in den Käfigen besetzt werden, hängen von der Besetzungszahl ab. Für kleine Wasserstoffmolekülbelaadungen werden Adsorptionen auf 55- und 555-Dächern bevorzugt. Die Ausrichtung der Wasserstoffmolekülachse erfolgt dabei meistens zu einem Sauerstoffatom. Mit Abnahme des freien Volumens steigt der innere Druck an. Die 55- und 555-Dächer zeigen daraufhin ein repulsiveres Verhalten und werden dichter an diese Struktur motive gedrängt.

Wie in Abschnitt 6.1.2 gezeigt werden konnte, gelangen Wasserstoffmoleküle näher an hexagonale Grenzsichten. Die Besetzung dieser Flächen reduziert den inneren Druck und die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffmolekülen. Besetzungen an hexagonalen Grenzflächen gewinnen mit zunehmender Besetzung an Bedeutung. Ein weiteres Merkmal des  $5^{12}6^4$ -Käfigs ist das Auftreten der Besetzung an 556-Dächern bei hohen Besetzungszahlen. Diese werden besetzt, da die Anzahl an Adsorptionsstellen begrenzt sind und die 55- und 555-Dächer verhalten sich für kleine Wasserstoffschwerpunkts-Grenzschicht Abstände repulsiver.

## 6.3. Theoretische Untersuchungen der Raman aktiven $H_2$ -Streckschwingung

### 6.3.1. Besetzungszahlabhängigkeit der $H_2$ -Streckschwingung

Im Zuge der energetischen Berechnungen wurden zusätzlich zur besseren Vergleichbarkeit der experimentellen Daten die Raman-Schwingungsfrequenzen bestimmt. Die vorherrschende Meinung über die Auswertung und Interpretation der Schwingungsspektren für die Clathrathydrate des Strukturtyps SI und SII beziehen sich auf unterschiedliche Besetzungszahlen in den verschiedenen Käfigen. So verschieben sich die Streckschwingung des Wasserstoffmoleküls zu größeren Wellenzahlen mit zunehmender Besetzung [53]. Desweiteren wird oft über die Anzahl der Wasserstoffmoleküle in bestimmten Käfige diskutiert. So zeigen Neutronenstreuexperimente von Hester et al., dass für binäre Mischungen aus THF (Tetrahydrofuran) und Wasserstoffmolekülen lediglich der kleine  $5^{12}$ -Käfig mit einem Wasserstoffmolekül besetzt wird [242]. Frühere Studien lassen den Schluss zu, dass eine Besetzung des kleinen  $5^{12}$ -Käfigs auch zweifach möglich ist [243]. Dies wird auch von den Raman und  $^1H$ -NMR Daten unterstützt [244].

Theoretische Untersuchungen mittels ab initio, DFT und molekulardynamischen Simulationen (MD) zeigen kein einheitliches Bild, wenn es um die Besetzungszahlen in Clathraten geht vgl. [54, 62, 245]. Andere Arbeiten finden kurzzeitige Besetzungen von bis zu sechs Wasserstoffmolekülen im großen  $5^{12}6^4$ -Käfig, welche durch MD-Diffusionsrechnungen bestimmt worden sind [63]. Die Studie von Willow und Xantheas berechneten mit ab initio und DFT-Methoden das Besetzungen von größer drei Wasserstoffmolekülen im  $5^{12}$ -Käfig möglich sind. Gleichzeitig verhindern Mischungen mit anderen Gastmolekülen, wie Methan und Kohlenstoffdioxid, die Abdiffusion von Wasserstoffmolekülen [61].

DFT gestützte Raman-Studien von Wang et al., zeigen ähnliche Trends, wie im folgenden dargestellt wird [184, 185]. In diesem Abschnitt wird Wert auf die Einbettung der Ergebnisse in den physikalisch chemischen Kontext der Käfigparameter gelegt. Zusätzlich wurden Besetzungszahlen  $n \geq 4$  und weitere Käfige, wie der  $4^35^66^3$ -Käfig und  $5^{12}6^2$ -Käfig, untersucht.

#### Raman-Frequenzen im $5^{12}$ -Käfig

Die Streckschwingungsfrequenzen des Wasserstoffmoleküls nehmen für den  $5^{12}$ -Käfig mit steigender Besetzungszahl stark zu. Für die Strukturen bei denen alle Atome optimiert worden sind, steigt die mittlere Frequenz für  $n = 1$  von  $4110\text{ cm}^{-1}$  auf  $4220\text{ cm}^{-1}$  für  $n = 4$  an, vgl. Abbildung B.1 und im Anhang Tabelle C.1. Das entspricht einer Zunahme von  $110\text{ cm}^{-1}$ , im Vergleich zu den experimentellen Frequenzspektrum, die eine Bandbreite von lediglich  $40\text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Die Schwingungsfrequenzen haben eine relative Aussagekraft zwischen den gerechneten Käfigstrukturen und nicht im Vergleich zu den experimentellen

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

Spektren, da die DFT-Methoden und die harmonische Näherung zur Berechnung der Frequenzen in diesem Umfang nicht geeignet sind.

Bei der Betrachtung einzelner Gaststreckschwingungsfrequenzbeiträge zeigt sich, dass es sich mit überwiegender Mehrzahl um gekoppelte Schwingungen handelt. Hierbei schwingen mehrere Wasserstoffmoleküle simultan und mit steigender Besetzung nimmt die Kopplung scheinbar zu. Die Kopplung schlägt sich auch in der Intensitätsverteilung nieder. Bei Gruppenschwingungen erhöht sich die Intensität einer Frequenz deutlich und die Frequenzen der beteiligten anderen Wasserstoffmoleküle im Spektrum wird erniedrigt. Die Schwingungsfrequenzen laufen für verschiedene Besetzungen auseinander, die Differenz zwischen benachbarten Schwingungen beträgt zwischen  $5\text{--}15\text{ cm}^{-1}$  für Besetzungen  $n \leq 4$ . Findet die Wechselwirkung des Gastes mit einer pentagonalen Fläche statt, so werden beim  $5^{12}$ -Käfig kleine Frequenzen erhalten. Dementsprechend führen die Konfigurationen, die mit einem 55-Dach wechselwirken, zu weniger rotverschobenen und zum Teil zu Frequenzen, die über der Frequenz des freien Wasserstoffmoleküls liegen.

Der Vergleich der verschiedenen Optimierungsverfahren zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen den Trend der Streckschwingungsfrequenzen der Gäste, siehe Abbildung im Anhang. Die Strukturen bei denen nur die Gäste optimiert wurden, haben eine niedrigere mittlere Frequenzverschiebung für steigende Besetzungszahlen im  $5^{12}$ -Käfig. Die mittlere Frequenzverschiebung für  $n_1$  und  $n_2$  beträgt  $35\text{ cm}^{-1}$ , bei der Optimierung aller Atome wurden hingegen eine Differenz von  $61\text{ cm}^{-1}$  berechnet, vgl. Tabelle C.2.

### Raman-Frequenzen im $4^35^66^3$ -Käfig

Die vorrangigen Unterschiede zwischen dem  $5^{12}$ - und dem  $4^35^66^3$ -Käfig betreffen die unterschiedlichen Struktur motive auf denen die Wasserstoffmoleküle adsorbieren bzw. wechselwirken können. So zeigen die Käfige gleiches Verhalten für die Wechselwirkungsenergie zwischen Käfig und dem Gast. Daraus resultieren die gleichen Schwingungsfrequenzen von etwa  $4110\text{ cm}^{-1}$ . Steigt die Besetzung im  $4^35^66^3$ -Käfig an, so können die Wasserstoffmoleküle an verschiedene Grenzschichten adsorbieren. Die mittleren Frequenzen des  $4^35^66^3$ -Käfigs im Vergleich zum  $5^{12}$ -Käfig sind stärker rotverschoben gegenüber der Schwingung des freien Wasserstoffmoleküls. Dies korreliert zusätzlich mit der Käfig-Gast-Wechselwirkung, die im Mittel stärker ist als im  $5^{12}$ -Käfig. Die geringere Repulsion ist somit auf die drei hexagonalen Grenzschichten zurückzuführen. Die Wasserstoffmoleküle können sich in dieser Grenzschicht im Durchschnitt um  $0.5\text{ Å}$  näher kommen als das der Fall wäre für eine pentagonale oder tetragonale Fläche, siehe Abschnitt 6.1.2.

Für die Strukturen bei denen alle Atome optimiert wurden, werden für Besetzungen  $n \leq 3$  Struktur motive bestehend aus pentagonalen Flächen und 456-Dächern bevorzugt. Steigt die Besetzung weiter an werden zusätzlich hexagonale Flächen besetzt. Die Streckschwingungen der Gastmoleküle an den hexagonalen Flächen zeigen die geringste Rotverschiebung gegenüber dem freien Wasserstoff

### 6.3. Theoretische Untersuchungen der Raman aktiven $H_2$ -Streckschwingung

um  $7\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ . Wurden dagegen nur die Gastmoleküle optimiert, werden vorwiegend hexagonale Flächen besetzt und die Rotverschiebung dieser Flächen steigt stärker an als für alle anderen Strukturmotive. In diesem Fall hat das Optimierungsverfahren Einfluss auf die zu besetzten Grenzsichten.

#### Raman-Frequenzen im $5^{12}6^2$ -Käfig

Der  $5^{12}6^2$ -Käfig ist durch seine opaltenförmige Struktur der erste Käfig der besonders einfach lineare und planare Gast-Gast-Wechselwirkungsbeziehungen zulässt, ohne sich dabei zu deformieren. Dieser Käfig besitzt ein sehr konstantes Wasserstoffmoleküleinlagerungsverhalten. Für Besetzungen  $n \leq 3$  werden nur Adsorptionen an 55- und 555-Dächern erhalten. Das Ramanspektrum weist für Besetzungen  $n \leq 3$  eine konstante Streckschwingungsfrequenz von  $4156\text{ cm}^{-1}$  auf, für die Optimierung bei der nur die Gäste miteinbezogen wurden. Für die gesamtoptimierten Strukturen liegen die Frequenzen im Bereich von  $4148\text{ cm}^{-1}$ .

Steigen die Besetzungen  $n \geq 4$  so werden hexagonale Grenzflächen besetzt. Das erhaltene Ramanspektrum verhält sich dementsprechend. Diese zusätzliche Besetzung verschiebt die Frequenzen der Gäste, welche an 55- und 555-Dächer adsorbiert sind, für  $n = 4, 5$  im Vergleich zu der Besetzung  $n = 3$  um  $1\text{--}9\text{ cm}^{-1}$  zu größeren Frequenzen. Wohingegen die Schwingungsfrequenzen der Wasserstoffmoleküle, die an hexagonale Flächen gebunden sind, um  $100\text{ cm}^{-1}$  gegenüber den pentagonal gebundenen Gastmolekülen zu größeren Wellenzahlen verschoben wird. Damit haben Wasserstoffmoleküle, die an die hexagonalen Grenzflächen gebunden sind, höhere Frequenzen als das freie Wasserstoffmolekül.

Dies bedeutet einen enormen Anstieg der Schwingungsfrequenz und sorgt zusätzlich für die Entkopplung der Gruppenschwungsbeiträge. Ein Anstieg der Schwingungsfrequenz für hexagonal gebundene Wasserstoffmoleküle ist bei beiden Strukturoptimierungsverfahren zu beobachten.

Für die Besetzung mit sechs Gastmolekülen gibt es kein regelmäßiges Besetzungsmuster an den Wassergrenzflächen. Die Wasserstoffmoleküle können sich im Käfig nicht mehr ideal verteilen und besetzen repulsivere Grenzflächenpositionen. Es kommt zu einem deutlichen ansteigen der mittleren Schwingungsfrequenz und die Bandenverteilung wird diffuser.

Als Fazit kann bemerkt werden, dass Besetzungen an der hexagonalen Grenzschicht immer mit einer deutlichen Erhöhung der Streckschwingungsfrequenz des Gastes einhergeht. Die Schwingungsfrequenzen der Wasserstoffmoleküle, die an den pentagonalen Flächen adsorbiert sind, liegen alle ungefähr im selben Wellenzahlbereich.

#### Raman-Frequenzen im $5^{12}6^4$ -Käfig

Für den  $5^{12}6^4$ -Käfig bei dem nur die Gastmoleküle optimiert wurden, wird ein konstanter Wert für die mittleren Gastschwingungsfrequenzen mit  $4165\text{ cm}^{-1}$  er-

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

halten. Die gesamtoptimierten Strukturen sind für die Raman-Frequenzen der Gastmoleküle annähernd konstant, bis zu einer Besetzung von  $n = 4$ , über diese Besetzung hinaus ist der Wert der Streckschwingung konstant bei  $4176\text{ cm}^{-1}$ .

Die Aufschlüsselung der Frequenzbanden zeigt ein klares Muster. Wasserstoffmoleküle die mit einer hexagonalen Grenzschicht oder einem 56-Dach wechselwirken, weisen die geringsten Rotverschiebungen auf gegenüber des freien Wasserstoffmoleküls, wobei Adsorptionen an 555- und 55-Dächer keine Verschiebungen aufweisen und alle Beiträge der Wechselwirkung mit einer pentagonalen Grenzschicht stark rotverschoben sind.

Die Interpretation der Raman-Frequenzen lässt den Schluss zu, dass durchaus bis zu sechs Wasserstoffmoleküle in den größten untersuchten Käfig passen. Zur Erklärung der Spektren ist die Anzahl der Gäste im Käfig weniger relevant als die Grenzflächen an welchem die Gäste adsorbieren.

### Interpretation der Ergebnisse und Vergleiche mit den experimentellen Werten

Die Befunde zeigen eine klare Abhängigkeit zwischen der Besetzungszahl und der Schwingungsfrequenz. Die mittlere Frequenz steigt für den  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfig für alle Besetzungen und für alle Optimierungsverfahren an. Für die größeren Käfige ist das Optimierungsverfahren entscheidend für die berechneten Schwingungsfrequenzen. Die gesamtoptimierten Strukturen weisen ein repulsiveres Verhalten und ein Ansteigen der Frequenz auf, mit zunehmender Anzahl an Gastmolekülen. Im Gegensatz dazu haben die Strukturen, bei denen nur die Wasserstoffmoleküle optimiert worden sind, für den  $5^{12}6^2$ -Käfig eine konstante mittlere Frequenz für Besetzungen  $n \geq 3$  und für den  $5^{12}6^4$ -Käfig eine konstante Frequenz über alle Besetzungen. Dieser Trend wurde ebenfalls von Wang et al. für den  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig berechnet. Wobei bei diesen Untersuchungen mit steigender Besetzung die mittleren Frequenzen für den  $5^{12}6^4$ -Käfig ansteigen [184, 185].

Zur Auswertung der Frequenzspektren kann das qualitative loose-cage-tight-cage-Modell von Buckingham Anwendung finden [246]. Monson et al. testete die Anwendbarkeit auf Wasserstoffmoleküle in verschiedenen Lösemitteln [247]. Für Clathrate in denen verschiedene Kohlenwasserstoffe als Gastmoleküle eingelagert wurden, konnte theoretisch und experimentell die Anwendbarkeit des Modells bestätigt werden [248, 249].

Sind Wasserstoffmoleküle lose gebunden (loose-cage), bedeutet dies eine kleinere Schwingungsfrequenz (Rotverschoben) für die Gäste im Käfig als für das freie Wasserstoffmolekül. Übersteigt die Streckschwingungsfrequenz des Gastes die des freien Wasserstoffmoleküls so wird dieses als stark gebunden (tight-cage) bezeichnet.

Die Streckschwingungsfrequenz für das freie Wasserstoffmolekül aus den DFT-Rechnungen beträgt  $4234\text{ cm}^{-1}$ . Wird dieser mit den mittleren Frequenzen der Gastmoleküle verglichen, sind die folgenden Besetzungen für die verschiedenen



### 6.3. Theoretische Untersuchungen der Raman aktiven $H_2$ -Streckschwingung

Käfige lose gebunden:  $n = 4$  für den  $5^{12}$ - und  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig und  $n = 6$  für den  $5^{12} 6^2$ - und  $5^{12} 6^4$ -Käfig.

Wird die mittlere Wechselwirkungsstärke zwischen den Wasserstoffmolekülen und den Gästen herangezogen, so sind die folgenden Konfigurationen lose gebunden:  $n = 3$  für den  $5^{12}$ - und  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig,  $n = 5/6$  für den  $5^{12} 6^2$ -Käfig und  $n = 6$  für den  $5^{12} 6^4$ -Käfig.

Die Frequenzverschiebungen korrelieren mit den normierten Wechselwirkungsenergien ( $E/n_{H_2}$ ). Es konnte nachgewiesen werden, dass ein Anstieg der Wechselwirkungsenergie um  $0.1 \text{ kJ/mol}$  zum Anstieg der Frequenz um  $1 \text{ cm}^{-1}$  führt.

Dieser Sachverhalt erklärt allerdings nicht wieso die berechneten Banden verschiedener Gäste für gleiche Besetzungen und Käfige voneinander abweichen. Experimentell wird angenommen, dass unterschiedliche Gastbesetzungen zu einer Bande im Spektrum führt. Dies würde für die theoretischen Berechnungen eine annähernd gleiche Wechselwirkungsstärke für jedes eingebundene Wasserstoffmolekül bedeuten und dadurch zu einer homogenen Frequenzverteilung für jede Besetzung in dem jeweiligen Käfig führen. Es werden allerdings Frequenzverschiebungen von bis zu  $20\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$  für verschiedene Käfige gleicher Besetzung erhalten. Eine Erklärung dafür kann die unterschiedlich starke Adsorption der Gastmoleküle an unterschiedlichen Gitterplätzen sein, wodurch es zu unterschiedlichen Rotverschiebungen der einzelnen Beiträge im den Spektrum kommt.

Wie bereits in den vorangegangenen Teilabschnitten erläutert, werden Rotverschiebungen gegenüber dem freien Wasserstoffmolekül erhalten, wenn Gastmoleküle an pentagonale Strukturelemente adsorbieren. Wechselwirkungen der Gastmoleküle mit hexagonalen Strukturelementen führen zu geringeren Rotverschiebungen.

#### 6.3.2. Energie-Frequenzabhängigkeit der $H_2$ -Streckschwingung

Die Wasserstoffmolekülstreckschwingungen zeigen für gleiche Besetzungszahlen Frequenzverschiebungen zwischen den Beiträgen von bis zu  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen wurden zusätzlich die Wechselwirkungen für jedes Wasserstoffmolekül zu seiner chemischen Umgebung berechnet (alle anderen Wasserstoffmoleküle und dem Käfig). Da die Schwingungsfrequenzen proportional zum Potenzial sind, sollte mit zunehmender Wechselwirkung die Rotverschiebung der Streckschwingung zunehmen.

In Abbildung 6.15 sind für alle Käfige, alle Optimierungsverfahren und alle Besetzungen, die Wechselwirkungsenergien zwischen einem Wasserstoffmolekül und seiner chemischen Umgebung gegen seine Streckschwingungsfrequenz aufgetragen. Im Anhang B.19–B.22 sind zusätzlich die Auftragungen für jeden Käfig mit seiner Besetzung aufgeschlüsselt.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

Die Wasserstoffmoleküle im  $5^{12}$ -Käfig zeigen unabhängig von der Optimierungsmethode den gleichen Trend. Bis einschließlich einer Besetzung von  $n = 2$  sind die Wasserstoffmoleküle attraktiv gebunden und verhalten sich linear mit der Frequenz. Zudem zeigt sich, dass jedes Wasserstoffmolekül in einem Käfig unterschiedliche Wechselwirkungsstärken hat. Stärker eingebundene Wasserstoffmoleküle haben eine größere Rotverschiebung der Schwingungsfrequenz als schwächer eingebundene. Wird die Wechselwirkung repulsiv zwischen dem Wasserstoffmolekül und seiner chemischen Umgebung steigt seine Frequenz über die des freien Wasserstoffmoleküls. Das lineare Verhalten zwischen der Frequenz und der Wechselwirkungsstärke hat für die repulsiv eingebundenen Wasserstoffmoleküle eine größere Steigung. Verantwortlich für dieses Verhalten könnte der BSSE sein. Dies wurde nicht näher untersucht.

Der Vergleich zwischen dem  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfige zeigen keine großen Unterschiede hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Frequenz und Energie. Bei Besetzungen von  $n = 5, 6$  sind die  $4^35^66^3$ -Käfige weniger repulsiv und die Frequenzen steigen weniger stark an als für den  $5^{12}$ -Käfig. Als Erklärung dienen die drei hexagonalen Grenzschichten, denn sie erhöhen effektiv das freie Volumen in dem Käfig, weil die Wasserstoffmoleküle dichter an die Grenzschicht gelangen.

Der  $5^{12}6^2$ -Käfig hat über alle Optimierungsverfahren und Gastbesetzungen das konsistenteste Adsorptionsverhalten. Alle Wasserstoffe legen sich auf 55- und 555-Dächer. Wobei alle Wasserstoffmoleküle für  $n \leq 3$  auf diesen Dächern zu finden sind und annähernd die gleiche Wechselwirkungsenergie mit ihrer chemischen Umgebung haben. Höhere Besetzungen  $n = 4, 5$  haben wiederum zur Folge, dass sich die Wasserstoffmoleküle auf die hexagonalen Flächenelemente legen. Für diese Schwingungen wird ein Frequenzanstieg von  $50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  erhalten und eine Wechselwirkungsenergie von  $+1\text{--}9\text{ kJ/mol}$  berechnet. Die Schwingungsfrequenzen liegen damit deutlich höher als für die Gäste, die auf den verschiedenen pentagonalen Strukturelementen adsorbieren. Steigt die Besetzung auf  $n = 6$ , den höchsten untersuchten Wert an, so zeigt sich, dass alle Frequenzen ansteigen und sich immer Paare von zwei Wasserstoffmolekülen bilden, die die gleiche Frequenz und Wechselwirkungsstärke besitzen. Dies geschieht in Abhängigkeit der drei besetzten Struktur motive.

Es ist nicht davon auszugehen, dass Clathratstrukturen gebildet werden bei denen Wasserstoffmoleküle repulsiv im Käfig gebunden sind. Interessant ist die Tatsache, dass unterschiedliche Wasserstoffmoleküle in gleichen Käfigen verschieden stark an die Käfigwände adsorbiert werden.

Der  $5^{12}6^4$ -Käfig ist der einzige der drei Käfige für den alle Wechselwirkungen zwischen jedem im Käfig gebundenen Wasserstoffmolekülen mit seiner chemischen Umgebung nie positiv werden. Es werden Wechselwirkungsenergien für jedes einzelne Gastmolekül von  $-10\text{--}-3\text{ kJ/mol}$  gefunden. Dementsprechend verhalten sich auch die Schwingungsfrequenzen der Gastmoleküle. Diese liegen für alle Besetzungen im Bereich von  $4140\text{--}4180\text{ cm}^{-1}$ , damit liegen sie unter der Streckschwingungsfrequenz des freien Wasserstoffmoleküls. Es handelt sich dabei nach

### 6.3. Theoretische Untersuchungen der Raman aktiven $H_2$ -Streckschwingung

der tight-loose-Cage-Theorie um gebundene Zustände. Im oberen Wellenzahlbereich sind vorwiegend Besetzungen für  $n = 4 - 6$  zu finden, wenn alle Atome optimiert wurden. Für die Optimierung bei denen nur die Gäste beteiligt sind, liegt der Bereich in dem die Schwingungen zu finden sind bei  $4150-4175\text{ cm}^{-1}$ . Es kann davon ausgegangen werden, dass bis zu sechs Wasserstoffmoleküle in den  $5^{12}6^4$ -Käfig Platz finden.

#### 6.3.3. Schwingungsfrequenzen in Abhängigkeit besetzter Struktur motive des Käfigs

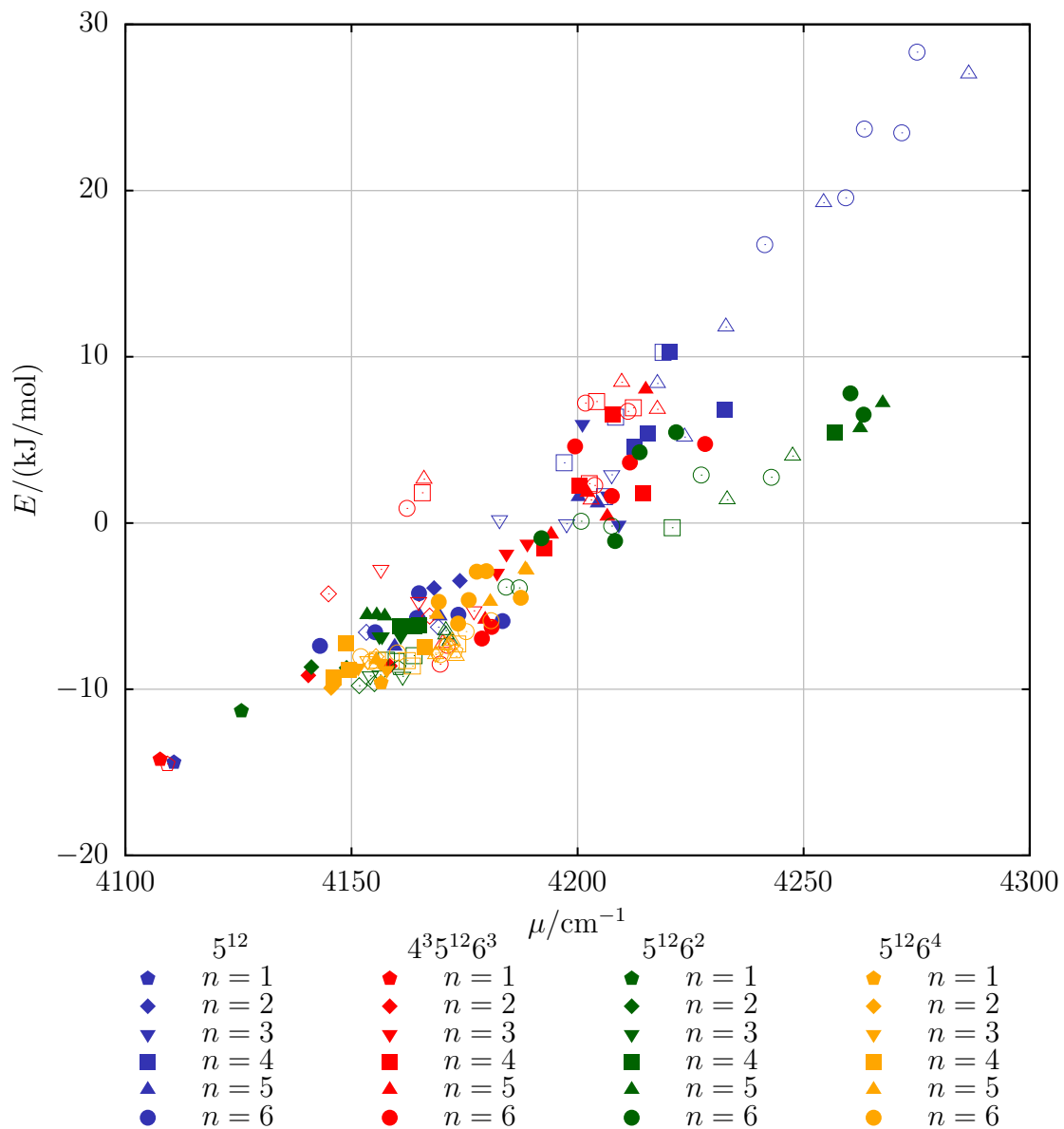
Das experimentelle Ramanspektrum für den Strukturtyp SII hat insgesamt vier Beiträge. Die Entfaltungen der experimentellen Spektren sind in Abbildung 6.18 aufgeführt. Der Strukturtyp SI hat dagegen in der Mischung mit Methan oder Kohlenstoffdioxid lediglich drei Beiträge, siehe Abbildung 6.19. Jeder Beitrag besitzt eine ortho-para Bande (zwei verschiedene Wasserstoffmolekülkernspins), mit einem Besetzungszahlverhältnis der Zustände von 3:1 und wurde von Lokshin et al. mittels Neutronenbeugung und von Strobel et al. über Raman-Schwingungsanalysen, bestimmt [53, 56].

Die vier Wasserstoffstreckschwingungsbeiträge der experimentellen Spektren können in den theoretisch bestimmten Streckschwingungsfrequenzen für die unterschiedlichen Besetzungen in den Käfigen nicht beobachtet werden. Dies kann unterschiedlich Gründe haben. Zum einen sind die DFT-Methoden ungenau und führen für die Frequenzberechnungen zu Fehlern von 5–10 % gegenüber den Experimenten [28]. Zum anderen ist die Modellannahme der Monocathratkäfige die einfachste Strukturanordnung und vernachlässigt eine Reihe von Wechselwirkungen, die ggf. durch Nachbarkäfige verursacht werden und wichtige Beiträge liefern.

Wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben wurde, ist die Bandenverteilung für die verschiedenen Besetzungen abhängig von der Wechselwirkungsenergie des Gastes mit seiner chemischen Umgebung. Die experimentellen Spektren zeigen distinkte Beiträge für die Gaststreckschwingungen mit Bandenbreiten von weniger  $6\text{ cm}^{-1}$ . Diese Beiträge verbreitern sich für steigende Temperaturen und verschwinden für 153 K und 0.1 MPa [60] vgl. Abbildung 6.17 Dies spricht für eine sehr starke Strukturierung der Wasserstoffmoleküle in den Käfigen.

Dieser Abschnitt stellt zusätzlich die Abhängigkeiten zwischen der Frequenz der Gastschwingung und dem Strukturelement her, an der das Wasserstoffmolekül gebunden ist. Dafür wurden für die beiden Strukturtypen SI und SII die Schwingungen gegen ihre Wechselwirkungsenergie aufgetragen und die Strukturelemente unterschiedlich eingefärbt, vgl. Abbildung 6.16 und Anhang für die jeweiligen Optimierungsverfahren im Vergleich B.23 und B.24. Zusätzlich wurde diese Auftragung für alle gerechneten Käfige sowie für alle Besetzungen von  $n = 1 - 6$  vollführt und ist im Anhang B.4 aufgeführt.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate



**Abbildung 6.15.:** Dargestellt sind die Wechselwirkungsenergien für jedes Wasserstoffmolekül eingebunden in seiner chemischen Umgebung als Funktion der Streckschwingungsfrequenz. Die Käfige sind farblich markiert und die Besetzungszahl in den jeweiligen Käfigen sind durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Die geschlossenen Symbole geben die Strukturen wieder, bei denen alle Atome optimiert worden sind und die offenen Symbole stellen die Strukturen bei denen nur die Gastmoleküle optimiert wurden dar.

### 6.3. Theoretische Untersuchungen der Raman aktiven $H_2$ -Streckschwingung

Die zwei Strukturtypen SI und SII haben eine unterschiedliche Anzahl an verschiedenen Strukturelementen. Im Strukturtyp SI stehen den Gastmolekülen in der Elementarzelle insgesamt 96 pentagonale Flächen, wovon 24 zum  $5^{12}$ - und 72 zum  $5^{12}6^2$ -Käfig gehören, und 12 hexagonale Flächen zur Verfügung. Das Flächenverhältnis beträgt 8:1. Im Strukturtyp SII stehen den Gästen dagegen insgesamt 288 pentagonale, wovon 192 auf den  $5^{12}$ -Käfig und 96 auf den  $5^{12}6^4$ -Käfig entfallen, und 32 hexagonale Flächen zur Verfügung. Das entspricht einem Verhältnis von 9:1.

#### Strukturtyp SI

Der Strukturtyp SI bildet drei Struktur motive aus, an denen die Gastmoleküle adsorbieren. Die Struktur motive geordnet nach zunehmender Wechselwirkung des Gastes mit seiner chemischen Umgebung sind die hexagonalen Flächen, 555-Dächer und die Zentren der Käfige. Alle drei unterscheiden sich hinsichtlich der Wechselwirkungsstärke mit dem Molekül gitter und haben daher eine spezifische Signatur im Spektrum. Wie in Abbildung 6.16-A dargestellt, können vier gemittelte Beiträge für die Schwingungsfrequenzen der Gäste, welche an den Struktur motiven adsorbieren, gefunden werden. Dafür wurden jeweils die Frequenzen für die jeweiligen Struktur motive gemittelt und als Bande ins Spektrum aufgenommen. Die größte Rotverschiebung besitzt das Wasserstoffmolekül für die Einfachbesetzung des  $5^{12}$ -Käfigs. Die zweite Bande gehört zur Einfachbesetzung des  $5^{12}6^2$ -Käfigs und besitzt eine geringere Gast-Käfig-Wechselwirkung und adsorbiert auf einem 555-Dach.

Für die Strukturen bei denen nur der Gast optimiert wurde, wird eine Adsorption an der hexagonalen Käfigwand gefunden. Diese ist deutlich weniger rotverschoben gegenüber dem freien Wasserstoff als für die Gäste, die an den 555-Dächern adsorbieren. Es ist davon auszugehen, dass diese Besetzung im Experiment nicht auftritt.

Für höhere Besetzungen  $n = 2 - 5$  werden die Wasserstoffmoleküle vorrangig an den 555-Dächer mit sehr ähnlichen Wechselwirkungsenergien stabilisiert. Differenzen zwischen den berechneten Frequenzen unterschiedlicher Besetzungen sind vorrangig auf das Zusammenziehen des Modellkäfigs zurückzuführen. Im Vergleich der Optimierungsverfahren treten kleinere Streuungen in den Frequenzen auf, wenn nur die Gäste optimiert werden.

Das experimentelle Spektrum in der Mischung mit Methan und Kohlenstoffdioxid hat drei Beiträge, vgl. Abbildung 6.19 und 6.21. Für die theoretischen Berechnungen sind die Banden in Abbildung 6.16-A markiert. Bezeichnet sind jeweils die Besetzungen der Wasserstoffmoleküle und deren Adsorption an den Grenzflächen. Wobei die gemittelten Frequenzen aufgetragen sind und wie folgt markiert sind: a)  $n = 1$  für den  $5^{12}$ -Käfig im Zentrum, b)  $n = 1$  für den  $5^{12}6^2$ -Käfig an einem 555-Dach, c)  $n = 2 - 5$  für den  $5^{12}6^2$ -Käfig an 555-Dächern und d)  $n = 4 - 5$  für den  $5^{12}6^2$ -Käfig an einer hexagonalen Fläche.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

Es kann davon ausgegangen werden, dass nach dem loose-tight-cage-Modell stark gebundene Wasserstoffmoleküle nicht vorkommen. Somit fallen für den  $5^{12}$ -Käfig Besetzungen  $n \geq 3$  und für den  $5^{12}6^2$ -Käfig Besetzungen  $n \geq 4$  weg. Wasserstoffmoleküle, die an hexagonale Grenzschichten gebunden sind, kommen in diesem Strukturtyp wahrscheinlich nicht vor.

Die Beiträge der experimentellen Spektren können den theoretisch berechneten Spektren zugeordnet werden. Da insgesamt nur drei verschiedene Struktur motive besetzt werden, können diese den drei im experimentellen Spektrum zugeordnet werden. Diese decken sich mit den experimentellen Beiträgen der Kohlenstoffdioxid- und Methanmischungen mit Wasserstoff [59, 60].

Für die Mischungen mit Methan ist der zweite Beitrag b) intensiver, als für die Mischungen mit Kohlenstoffdioxid. Dies kann damit begründet werden, dass die Methanmoleküle bevorzugt den  $5^{12}$ -Käfig besetzen und somit weniger  $5^{12}$ -Kavitäten besetzt werden können. Gleichzeitig steigt der Beitrag c) an, da mehr Wasserstoffmoleküle den  $5^{12}6^2$ -Käfig besetzen [60]. Kohlenstoffdioxid besetzt bevorzugt die großen Kavitäten, somit müssen die Beiträge für die Besetzungen im  $5^{12}$ -Käfig ansteigen [174, 180]. Diese Sachverhalte werden durch die experimentellen Spektren von Grim et al. bestätigt, vgl. Abbildung 6.19

Mischungen im Experiment mit 5 % Methan und 95 % Wasserstoffmolekülen zeigen einen zu deutlich höheren Frequenzen verschobenen vierten Beitrag im Spektrum, vgl. Abbildung 6.20. Dieser kann auf nicht eingestellte Gleichgewichtsbedingungen zurück geführt werden oder wie die Rechnungen dieser Arbeit andeuten, durch die Adsorption der Wasserstoffmoleküle an einer hexagonalen Grenzschicht für Besetzungen  $n \geq 3$  zustande kommen.

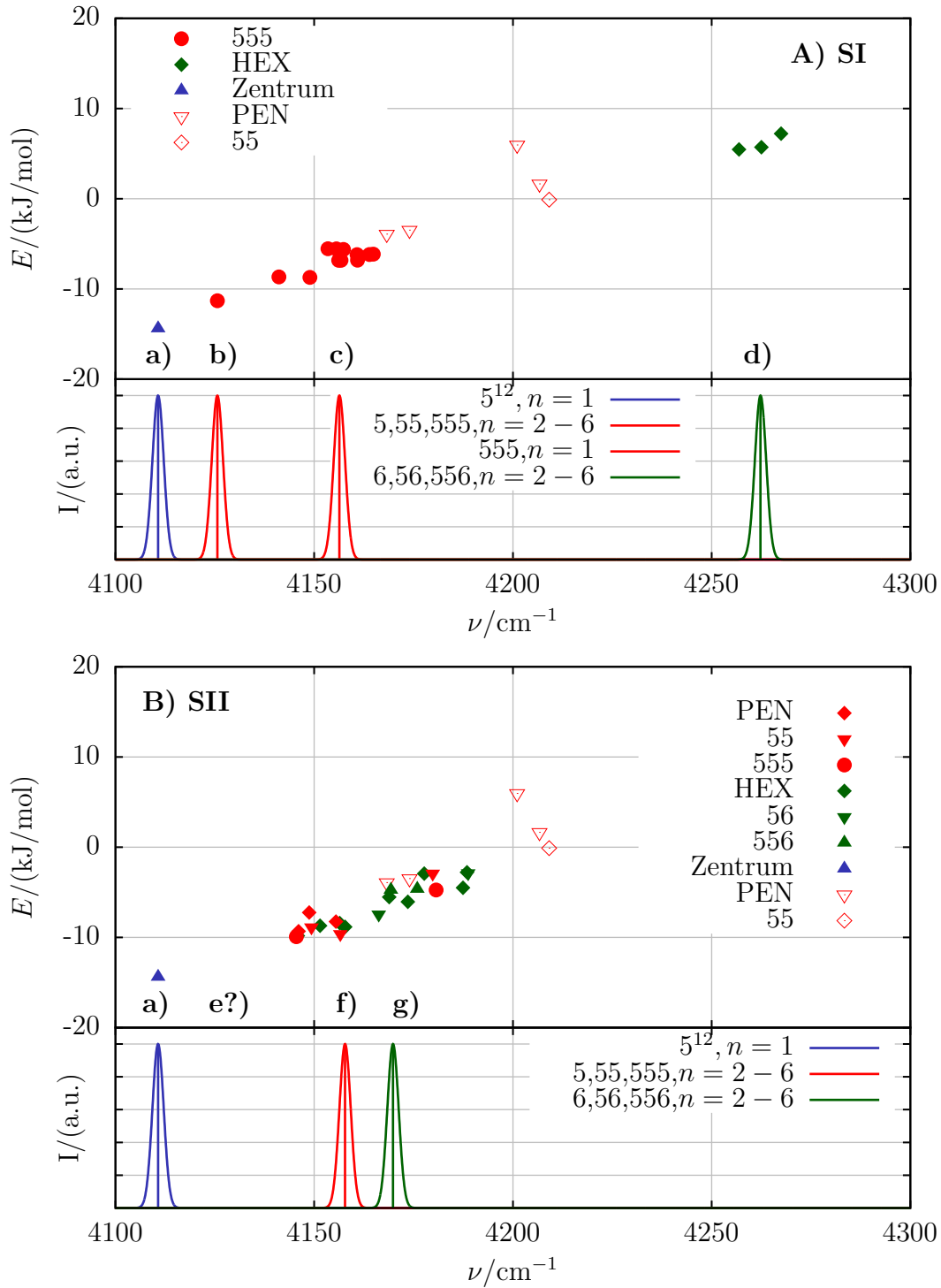
Bei der zweiten Möglichkeit die experimentellen Spektren zu interpretieren wird davon ausgegangen, dass die Käfige durch den Optimierungsprozess zu sehr schrumpfen und somit die Wechselwirkung für die Einfachbesetzung im  $5^{12}6^2$ -Käfig zu stark ist. Daraus folgt ein Absinken der Schwingungsfrequenz gegenüber dem freien Wasserstoff. Somit würden die Beiträge b) und c) die gleiche Frequenz haben und in Abbildung 6.16-A zusammengefasst werden können. Daraus folgt, dass die Besetzung der hexagonalen Strukturelemente nicht mehr ausgeschlossen werden kann. Dies hätte eine höhere Wahrscheinlichkeit der Besetzungen mit bis zu fünf Wasserstoffmolekülen für den  $5^{12}6^2$ -Käfig zur Folge.

Die experimentellen Schwingungsfrequenzen der Gastmoleküle würden dann die Gäste an den Grenzflächen angeben, an dem diese adsorbiert sind. Die Intensitäten geben die Anzahl der Wasserstoffmoleküle wieder, die an den verschiedenen Grenzflächen gebunden sind, unter der Voraussetzung gleicher Übergangsdipolmomente der Gastmoleküle.

### Strukturtyp SII

Der Strukturtyp SII kann einfacher interpretiert werden als der Strukturtyp SI, wegen seiner reinen zweikomponenten Phase aus Wasser und Wasserstoffmole-

### 6.3. Theoretische Untersuchungen der Raman aktiven $H_2$ -Streckschwingung



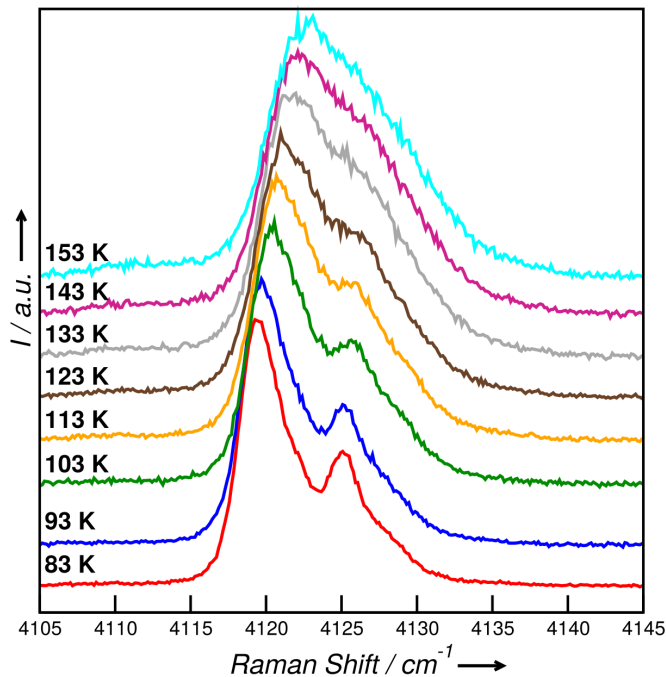
**Abbildung 6.16.:** Dargestellt sind für die gesamtoptimierten Strukturen die Gastschwingungsfrequenzen als Funktion der Wechselwirkungsstärke und dem Strukturmotiv, an welchem der Gast gebunden ist. Die offenen Symbole stehen für den  $5^{12}$ -Käfig und die gefüllten Symbole für den Partnerkäfig in dem jeweiligen Strukturtyp. Wobei A) und B) jeweils für den Strukturtyp SI mit dem  $5^{12}6^2$ -Partnerkäfig und dem Strukturtyp SII mit dem  $5^{12}6^4$ -Partnerkäfig stehen. Rot dargestellt sind Adsorptionen an pentagonalen und grün an hexagonalen Strukturmotiven. Es wurden folgende Besetzungen aufgetragen:  $5^{12}$ -Käfig für  $n = 1 - 3$ ,  $5^{12}6^2$ -Käfig für  $n = 1 - 5$  und  $5^{12}6^4$ -Käfig für  $n = 1 - 6$ .

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

külen. Das experimentelle Spektrum besitzt insgesamt vier Beiträge und ist in Abbildung 6.18 gezeigt. Diese Beiträge können den gemittelten theoretischen Frequenzen der Adsorption an bestimmte Grenzflächenmotive zugeordnet werden.

Es wurden alle Schwingungsfrequenzen gemittelt, die an ähnliche Struktur-motive adsorbieren, und zu Gruppen zusammengefasst. Insgesamt wurden zwei Gruppen gebildet. Zur ersten Gruppe gehören alle Adsorptionsgrenzschichten die nur pentagonale Strukturelemente enthalten, wie die pentagonale Fläche, 55- und 555-Dächer und zur zweiten Gruppe alle Grenzen die mindestens ein hexagonales Strukturelement haben, wie die hexagonale Fläche, 56- und 556-Dächer. Zusätzlich ist die Einfachbesetzung für den  $5^{12}$ - und ggf. für den  $5^{12}6^4$ -Käfig einzigartig. Für den  $5^{12}6^4$ -Käfig ist die Interpretation der Einfachbesetzung strittig. Da dieser Käfig eine konstante Wechselwirkungsenergie normiert auf die Zahl der Gastmoleküle ( $E/n$ ) mit steigender Besetzungszahl hat, ist auch die Streck-schwingungsfrequenz der Gastmoleküle annähernd konstant. In Abbildung 6.16-B sind für die gesamtoptimierten Strukturen die Beiträge markiert und in Anhang B.24 die Ergebnisse der verschiedenen Optimierungsverfahren gegenübergestellt. Wobei a) für die Einfachbesetzung des  $5^{12}$ -Käfig, e) ggf. für die Einfachbesetzung des  $5^{12}6^4$ -Käfig steht, f) und g) bezeichnen jeweils die gemittelten Frequenzen für die Adsorption an pentagonalen bzw. hexagonalen Strukturelementen.

Zur Interpretation des theoretischen Spektrums stehen zwei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Die erste Möglichkeit geht davon aus, dass der  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig einen einzelnen Beitrag der Schwingungsfrequenz für die Einfachbe-



**Abbildung 6.17.:** Dargestellt sind die Temperaturabhängigen Ramanspektren für Gashydrate die Wasserstoffmoleküle beinhalten. Die Strukturierung des Sepktrums nimmt aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Wasserstoffmoleküle ab. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Wasserstoffmoleküle in dem Käfig freier beweglich sind. Gemessen bei 0.1 MPa und 83–153 K  
Entnommen aus und gemessen von Grim et al. [60].



### 6.3. Theoretische Untersuchungen der Raman aktiven $H_2$ -Streckschwingung

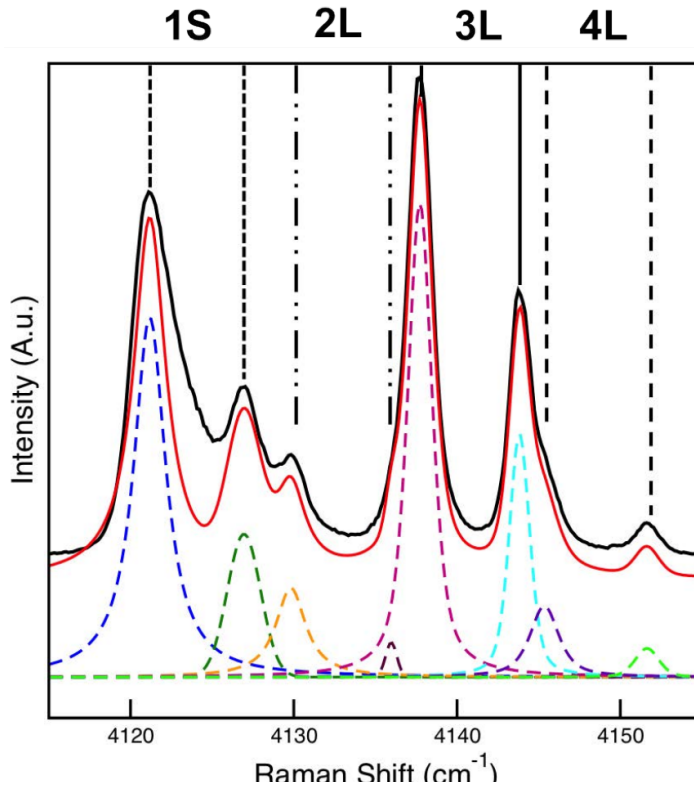
setzung haben, sodass a) und e) in Abbildung 6.16-B für die Einfachbesetzung der jeweiligen Käfig stehen. Wobei der  $5^{12}6^4$ -Käfig eine geringere Rotverschiebung durch seinen größeren Kavitätsradius hat. Die Beiträge f) und g) werden den pentagonalen und hexagonalen Strukturmotiven zugeordnet. In dieser Möglichkeit können bis zu sechs Wasserstoffmoleküle im  $5^{12}6^4$ -Käfig aufgenommen werden und spektroskopisch nur durch die Adsorption an den verschiedenen Strukturelementen unterschieden werden. Im Gegensatz zu den Interpretationen von Strobel et al. [53] und Grim et al. [60] die nahelegen, dass die Beiträge in den Spektren vorrangig durch die Besetzung der Käfige verursacht wird.

Die zweite Möglichkeit zur Interpretation des theoretischen Spektrum geht davon aus, dass der Beitrag e) nicht existiert und der Beitrag a) für den  $5^{12}$ -Käfig durch seine Volumenkompression während der Optimierung zu sehr verkleinert und somit die Wechselwirkung in diesem Modell überschätzt wird. Dies führt wiederum für die Gaststreckschwingungsfrequenz zur stärksten Rotverschiebung gegenüber dem freien Wasserstoffmolekül. Diese Interpretation hat den Nachteil, dass der vierte Beitrag (e) im Spektrum fehlt. Der fehlende Beitrag könnte durch die zweifach bzw. dreifach Besetzung im  $5^{12}$ -Käfig ausgeglichen werden. Höhere Besetzungen im  $5^{12}$ -Käfig werden kontrovers diskutiert und können auch in diesem Fall nicht eindeutig in dieser Arbeit aus theoretischer Sicht belegt werden. Für weiterführende Diskussionen vgl. [56, 58, 184, 185, 242].

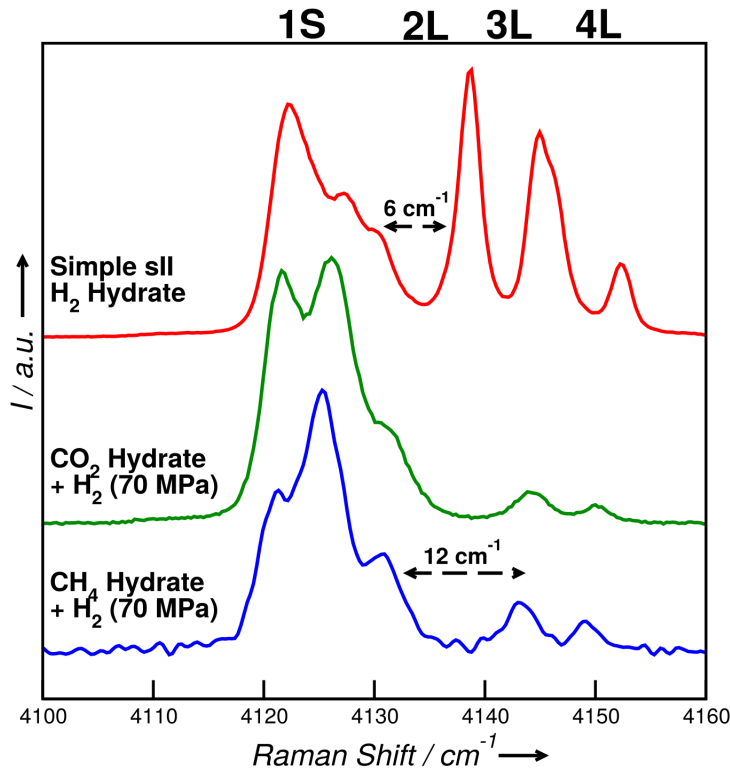
Der fehlende Beitrag in den theoretischen Spektren könnte auch durch weiteres aufschlüsseln der Struktur motive erhalten werden. Um sichere Aussagen zu treffen, wird allerdings eine größere statistische Datengrundlage benötigt. Für die Einfachbesetzungen in den Käfigen ist die Datengrundlage generell zu klein.

Die Interpretation über die Struktur motive scheint für alle Besetzungen, die nach der loose-tight-cage-Theorie lose gebunden sind, akzeptabel zu sein. Da die Struktur motive durch attraktive Wechselwirkungen besetzt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass Besetzungen über vier Wasserstoffmoleküle aus spektroskopischer Sicht auftreten könnten.

## 6. Auswertung der Wasserstoff-Gashydrate

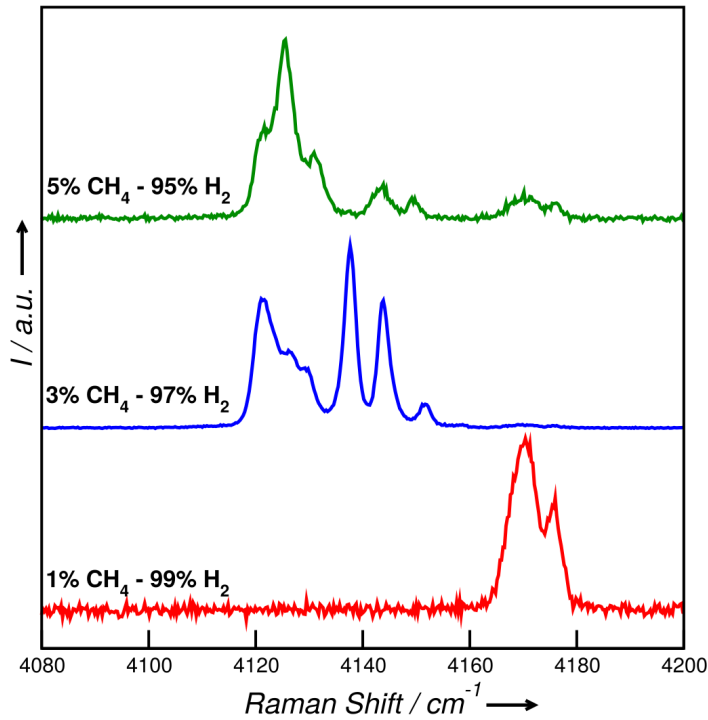


**Abbildung 6.18.:** Dargestellt ist der Streckschwingungsbereich der Wasserstoffmoleküle im Strukturtyp SII. Dieses Clathrat wurde bei 115 MPa und 258 K hergestellt. In der Grafik sind zusätzlich die Entfaltungen des Spektrums in seine Beiträge gezeigt. Jeder Beitrag besteht aus einem ortho- und para-Bande im Verhältnis 3:1. Diese vier Beiträge werden von Strobel et al. den Besetzungszahlen der Gäste in den Käfigen zugeordnet [53]. Wobei S für den  $5^{12}$ -Käfig und L für den  $5^{12}6^4$ -Käfig stehen. Entnommen aus [60] und gemessen von Grim et al. erstmals interpretiert von Strobel et al. [53].



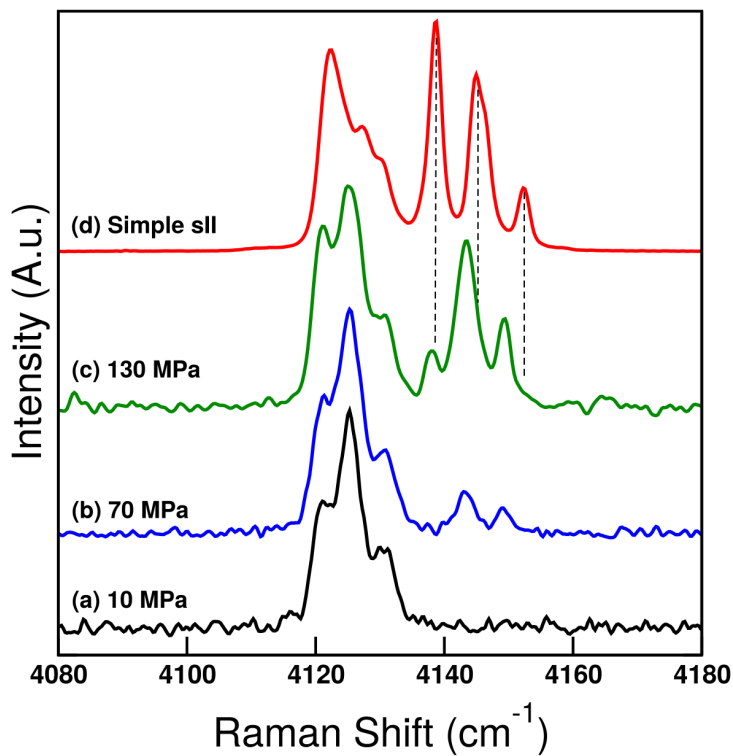
**Abbildung 6.19.:** Dargestellt sind die Raman-spektren für Gashydrate mit verschiedenen Gastmischungen aus Methan- oder Kohlenstoffdioxid- und Wasserstoffmolekülen. Bemerkenswert sind die ersten beiden Beiträge für Methan und Kohlenstoffdioxid. Diese verhalten sich invers und können damit erklärt werden, dass das Kohlenstoffdioxid den  $5^{12}6^2$ -Käfig besser stabilisieren kann und somit weniger freie  $5^{12}6^2$ -Kavitäten für Wasserstoffmoleküle übrig sind. Gemessen bei 0.1 MPa und 83 K. Entnommen aus und gemessen von Grim et al. [60].

### 6.3. Theoretische Untersuchungen der Raman aktiven $H_2$ -Streckschwingung



**Abbildung 6.20.:** Dargestellt sind die konzentrationsabhängigen Ramanspektren für Gashydrate mit verschiedenen Gastmischungen aus Methan- und Wasserstoffmolekülen. Wird 5 % Methan eingelagert bildet sich der Strukturtyp SI. Mit sinkender Methanbesetzung bildet sich der Strukturtyp SII und für Methankonzentrationen unter 1 % bildet sich keine Clathratstruktur aus. Gemessen bei 0.1 MPa und 83 K.

Entnommen aus und gemessen von Grim et al. [60].



**Abbildung 6.21.:** Dargestellt ist die Druckabhängigkeit für die Gashydrate für Mischungen aus Wasserstoff und Methan. Bei 10 MPa bildet sich der Strukturtyp SI. Steigt der Druck auf 70 MPa bildet sich ein zusätzlicher dritter Beitrag aus. Ab 130 MPa wandelt sich der Strukturtyp von SI in den SII um. Gemessen wurden die Spektren bei 0.1 MPa und 83 K.

Entnommen aus und gemessen von Grim et al. [60].



## 7. Zusammenfassung

### 7.1. Methan- und Kohlenstoffdioxidclathrate

Im Kapitel 5 wurden die Monoclatratkäfige strukturell untersucht. Darüber hinaus wurden Wechselwirkungsstärken und freie Reaktionsenthalpien zwischen Käfig und Gast bestimmt. Um diese Ergebnisse besser zu interpretieren wurden die Rotationspotenziale der beiden Gäste in den vier Käfigen bestimmt. Mit dem untersuchten  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat wurden zusätzlich Gast-Gast-Wechselwirkungen untersucht.

#### Käfig-Gast Wechselwirkung

Die Käfig-Gast-Wechselwirkung für Methan ist im Vergleich zum Kohlenstoffdioxid in den  $5^{12}$ -,  $4^35^66^3$ -,  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig um 20 kJ/mol geringer. Wird nur der Gast optimiert ist die Differenz geringer und beträgt rund 10 kJ/mol. Dies kann auf die Deformation des Käfigs und auf unterschiedliche Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in den verschiedenen Käfigen zurückgeführt werden. Gleichzeitig lässt sich feststellen, dass mit steigendem Käfigvolumen sich die Gäste weiter vom Schwerpunkt des Käfigs entfernen. Wobei Kohlenstoffdioxid im Allgemeinen weiter vom Schwerpunkt entfernt ist als Methan. Dieses Verhalten konnte experimentell für Temperaturen von wenigen Kelvin von Takeya et al. bestätigt werden [181].

#### $\Delta_R G$ für die Einlagerung von Methan und Kohlenstoffdioxid

Mit Hilfe des statistisch thermodynamischen Modells des idealen Gases, wurden die freien Reaktionsenthalpien für die Einlagerungsreaktion der Gäste berechnet.

Es konnte festgestellt werden, dass Kohlenstoffdioxidclathrate für alle Käfige stabiler sind als die von Methan. Dabei haben vorwiegend die Änderungen der Schwingungsfrequenzen einen Einfluss auf die Zustandssumme. Dies liegt an der Näherung des idealen Gases.

Zudem zeigen die Gleichgewichtskurven Schnittpunkte für den  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig für Methan und Kohlenstoffdioxid. Daraus lässt sich eine Phasenumwandlung vom Strukturtyp SI in SII vorhersagen. Experimentell konnte diese für hohe Drücke beobachtet werden [24].

## 7. Zusammenfassung

### Rotationspotenziale

Die Rotationsbarrieren von Methan und Kohlenstoffdioxid in den vier Käfigen sind unabhängig von der Dispersionskorrektur. Allgemein kann beobachtet werden, dass mit steigender Käfiggröße die Rotationsbarrieren abnehmen. Für Methan im  $5^{12}$ -Käfig wird eine Barriere von ungefähr 1.5 kJ/mol und im  $5^{12}6^4$ -Käfig von lediglich 0.6 kJ/mol erhalten.

Eine Barriere von 25 kJ/mol wird vergleichend für Kohlenstoffdioxid im  $5^{12}$ -Käfig und für den  $5^{12}6^4$ -Käfig eine Barriere von lediglich 4 kJ/mol gefunden. Wobei ein distinktes Maximum und Minimum auf der Rotationsenergiehyperfläche gefunden wird. Dies spricht für eine ausgeprägte Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffdioxid und den Käfigmomenten.

Das begründet auch den geringeren Einfluss des Dipolmoments der Käfige auf die Rotation des Methans, da dieses nur ein Oktupolmoment besitzt. Es ist davon auszugehen, dass Methan in allen Käfigen frei rotieren kann. Für Kohlenstoffdioxid ist davon auszugehen, dass eine vollständige Rotationsinhibition für den  $5^{12}$ - und  $4^35^66^3$ -Käfig stattfindet. Im  $5^{12}6^2$ - und  $5^{12}6^4$ -Käfig kann das Kohlenstoffdioxid nur eingeschränkt um bestimmte Achsen rotieren.

### Das $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat und die Gast-Gast-Wechselwirkung

Mit dem  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Modellclathrat konnte der Einfluss von benachbarten Besetzungen auf die Wechselwirkungen zwischen Käfig-Gast und Gast-Gast untersucht werden.

Methan zeigt ein sehr strukturiertes Verhalten, so sinkt die Wechselwirkungsenergie je Molekül, wenn zwei  $5^{12}6^2$ -Käfige über eine hexagonale Grenzschicht verbunden sind stark ab und etwas schwächer, wenn ein  $5^{12}$ - und  $5^{12}6^2$ -Käfig besetzt sind. Dies kann auf die Gast-Gast-Wechselwirkung für Methan zurückgeführt werden. Die Gast-Gast-Wechselwirkung je Gastmolekül wird mit zunehmender Besetzung des  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrats stärker und hat einen Gesamtanteil an der Wechselwirkung von 5 %. Einflüsse der zweiten Hydrathülle sind erkennbar.

Kohlenstoffdioxid zeigt ein uneinheitliches Verhalten, so haben unterschiedliche  $5^{12}6^2$ -Käfige verschiedene Beiträge zur Wechselwirkungsstärke von bis zu 20 kJ/mol. Dieser Sachverhalt kann auf unterschiedliche Dipolmomente der einzelnen Käfige zurückgeführt werden. Somit spielt die Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung zwischen den Käfigen und dem Kohlenstoffdioxid eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Struktur. Die Gast-Gast-Wechselwirkung ist für das Kohlenstoffdioxid erwartungsgemäß doppelt so groß wie beim Methan. Wobei die Gast-Gast-Wechselwirkung je Molekül nicht für die vollbesetzte Struktur maximal wird, wie beim Methan. Der Anteil an der Gesamtwechselwirkung liegt bei 5–8 %.

### Ramanspektren in den Monokäfigen und dem $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

Für Methan und Kohlenstoffdioxid werden in den Monokäfigen für die berechneten IR/Ramanspektren die gleichen Bandenverschiebungen gefunden wie im Experiment [22, 237]. Eine Ausnahme bildet die symmetrische Streckschwingung des Kohlenstoffdioxids. Die zwei unterschiedlichen Banden für die beiden Käfige die berechnet wurden, können im Experiment nicht beobachtet werden [169].

Die IR/Ramanspektren im  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Spektren verschieben sich gegenüber der Monokäfig für besetzte  $5^{12}$ -Käfige um  $+3\text{ cm}^{-1}$  und bei Besetzung des  $5^{12}6^2$ -Käfigs wird im Mittel keine Verschiebung beobachtet. Für Kohlenstoffdioxid wird ebenfalls für den besetzten  $5^{12}$ -Käfig im  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat eine Verschiebung um  $+3\text{ cm}^{-1}$  und im Mittel für die besetzten  $5^{12}6^2$ -Käfige eine Verschiebung um  $-3\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Benachbart besetzte Käfige und sekundäre Hydrathüllen haben einen Einfluss auf die berechneten Frequenzen.

## 7.2. Wasserstoffclathrate

Das Hauptinteresse dieser Arbeit bestand darin einen Beitrag zur Aufklärung der Besetzungszahlen in den verschiedenen Käfigen zu leisten und daraus einen Interpretationsschlüssel für die Auswertung der komplexen Ramanspektren zu finden.

### Käfig-Gast-Wechselwirkung für verschiedene Käfigbesetzungen

Die Käfig-Gast-Wechselwirkungen zeigen Minima für folgende Besetzungen:  $5^{12}$ - $n = 2$ ,  $4^35^66^3$ - $n = 2$ ,  $5^{12}6^2$ - $n = 3$  und  $5^{12}6^4$ -Käfig  $n = 4/6$ . Das bedeutet besonders für den  $5^{12}6^4$ -Käfig deutlich höhere Besetzungen als im Experiment abgeschätzt wurde.

Gast-Gast-Wechselwirkungen konnten nur für  $5^{12}6^4$ -Käfig beobachtet werden, für alle anderen Käfige ist die Gast-Gast-Wechselwirkung repulsiv.

### $\Delta_R G$ für die Einlagerung von verschiedenen Wasserstoffmolekülen

Die Gleichgewichtskurven in den vier Käfigen zeigen für Wasserstoffmolekülbesetzungen eine klare Temperatur und Druckabhängigkeit. In dem untersuchten Druck- und Temperaturbereich werden maximale Besetzungen von  $5^{12}$ - $n = 2$ ,  $4^35^66^3$ - $n = 2$ ,  $5^{12}6^2$ - $n = 2$  und  $5^{12}6^4$ -Käfig  $n = 4$  erreicht.

Somit ist die Besetzung des  $5^{12}6^4$ -Käfigs unter thermodynamischen Gesichtspunkten geringer gegenüber den Abschätzungen der Käfig-Gast-Wechselwirkungen.

## 7. Zusammenfassung

### Orientierung der Wasserstoffmoleküle in den Käfigen

Die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände steigen zwar mit steigender Besetzung um 5 % für Besetzungen zwischen  $n = 1 - 6$  an. Liegen aber im Durchschnitt um  $0.1 \text{ \AA}$  unter den Abständen, die in den Methan- und Kohlenstoffdioxidbesetzungen berechnet werden. Das Käfiggitter wird deutlich stärker gestört als bei den Methan und Kohlenstoffdioxid. Dies führt zu kleineren Käfigvolumina und verzerrt die berechneten Besetzungszahlen und Raman-Frequenzen.

Es ist ratsam entweder größere Käfigstrukturen zu verwenden oder die Gitter in den Optimierungsverfahren konstant zu halten.

Die Wasserstoffmoleküle adsorbieren vorrangig an den Käfigwänden. Bevorzugt werden dabei Struktur motive die pentagonale Flächen enthalten. Dazu gehören pentagonale Flächen, 55- und 555-Dächer. Weniger bevorzugte Flächen motive sind hexagonale Grenzflächen und 556-Dächer, wie sie in den  $4^3 5^6 6^3$ -,  $5^{12} 6^2$ - und  $5^{12} 6^4$ -Käfigen vorkommen. Die Wasserstoffmolekül abstände sinken mit steigender Besetzung und erreichen bei hohen Besetzungen einen Minimalwert von rund  $2.5 \text{ \AA}$ . Dies deckt sich mit den berechneten Wasserstoffmolekülpaarpotenzialen.

### Erklärungsansätze für die Ramanspektren der Wasserstoffclathrate

Die Berechnungen der Raman-Schwingungen der Wasserstoffmoleküle in den Käfigen dieser Arbeit zeigt eine klare lineare Abhängigkeit der Wechselwirkungsstärke des jeweiligen Moleküls und seiner chemischen Umgebung mit der Schwingungsfrequenz. Die Lage der Streckschwingung des Wasserstoffmoleküls hängt vorrangig davon ab an welcher Grenzschicht dieses adsorbiert. Mit steigender Besetzung müssen energetisch ungünstigere Käfiggrenzschichten besetzt werden. Die ursprüngliche Interpretation der Ramanspektren fußt auf der Idee, dass die Frequenzpeaks den Besetzungen der unterschiedlichen Käfige zugeordnet werden können [53, 60].

Diese Arbeit geht davon aus, dass dies ein Sekundäreffekt ist und vorrangig die Adsorption der Wasserstoffmoleküle an den Grenzflächen beobachtet wird. Demnach können den experimentellen Banden folgende vier Besetzungen zugeordnet werden: die Zentren der beiden Käfige der jeweiligen Strukturtypen und für Besetzungen  $n > 1$  die Unterscheidung zwischen pentagonalen und hexagonalen Elementen. Besonders die Temperaturabhängigkeit der experimentellen Spektren unterstreicht diese Annahme [60], da mit steigender kinetischer Energie des Systems die Wasserstoffmoleküle weniger stark gebunden sind.

Mit dieser Annahme kann davon ausgegangen werden, dass die Raman-Spektroskopie kein primär geeignetes Werkzeug zur Bestimmung der Besetzungszahlen ist. Da Besetzungszahlen der Käfige variieren demnach in etwa zwischen  $5^{12}$ -  $n = 1 - 3$ ,  $4^3 5^6 6^3$ -  $n = 1 - 3$ ,  $5^{12} 6^2$ -  $n = 1 - 5$  und  $5^{12} 6^4$ -Käfig  $n = 1 - 6$ . Für alle dieser Besetzungskonfigurationen ist die Streckschwingungsfrequenz rotverschoben gegenüber dem freien Wasserstoffmolekül.



Die verwendeten Näherungen reduzieren die Komplexität der Problemstellung, somit werden vorwiegend die Haupteinflussfaktoren auf die Systemeigenschaften betrachtet. Letztlich kann bemerkt werden, dass trotz der vielen Annahmen in den verwendeten quantenchemischen, thermodynamischen und den Strukturmodellen die Quantenchemie, insbesondere die DFT-Modelle, einen guten Beitrag zur Interpretation der Gashydrat-Experimente leisten.



# Literatur

- [1] H. Davy, *Philos. Trans. Royal Soc. Lond.* **1811**, *101*, 1–35.
- [2] Y. Makogon, S. Holditch, T. Makogon, *J. Pet. Sci. Eng.* **2007**, *56*, 14–31.
- [3] F. Li, Q. Yuan, T. Li, Z. Li, C. Sun, G. Chen, *Chin. J. Chem. Eng.* **2018**, DOI [10.1016/j.cjche.2018.11.007](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.11.007).
- [4] G. Moridis, T. Collett, M. Pooladi-Darvish, S. Hancock, C. Santamarina, R. Boswell, T. Kneafsey, J. Rutqvist, M. Kowalsky, M. Reagan, E. Sloan, A. Sum, C. Koh, *SPE Reserv. Eval. Eng.* **2010**, *12*, 1–48.
- [5] N. Sultan, P. Cochonat, J.-P. Foucher, J. Mienert, *Mar. Geol.* **2004**, *213*, 379–401.
- [6] A. Li, R. J. Davies, J. Yang, *Mar. Geol.* **2016**, *380*, 264–271.
- [7] F. Wang, B. Zhao, G. Li, *Energies* **2018**, *11*, 2384.
- [8] S. T. Khot, S. d. Yadav, *Int. J. Renew. Energy Res.* **2016**, 459–466.
- [9] J. Lederhos, J. Long, A. Sum, R. Christiansen, E. Sloan, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 1221–1229.
- [10] N. Daraboina, S. Pachitsas, N. von Solms, *Fuel* **2015**, *139*, 554–560.
- [11] A. T. Bozzo, C. Hsiao-Sheng, J. R. Kass, A. J. Barduhn, *Desalination* **1975**, *16*, 303–320.
- [12] P. Englezos, P. R. Bishnoi, *AIChE Journal* **1988**, *34*, 1718–1721.
- [13] H. Fakharian, H. Ganji, A. Naderifar, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *72*, 157–162.
- [14] Y. Nagasaka, A. Nagashima, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 229–232.
- [15] W. F. Waite, L. Y. Gilbert, W. J. Winters, D. H. Mason, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 044904.
- [16] W. F. Waite, L. A. Stern, S. H. Kirby, W. J. Winters, D. H. Mason, *Geophys. J. Int.* **2007**, *169*, 767–774.
- [17] S. Garg, Y. Majid, J. Ripmeester, D. Davidson, *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 729–734.
- [18] Y. Ba, J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, *Can. J. Chem.* **2011**, *89*, 1055–1064.
- [19] D. N. Glew, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 605–609.

## Literatur

- [20] Y. Handa, *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 915–921.
- [21] M. v. Stackelberg, H. R. Müller, *Sci. Nat.* **1951**, *38*, 456–456.
- [22] F. Fleyfel, J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 631–635.
- [23] U. Tsutomu, H. Takashi, E. Takao, N. Hideo, G. Kazutoshi, M. Shinji, M. Ryo, *AIChE Journal* **1999**, *45*, 2641–2645.
- [24] C. Mathieu, M. Yann, G. Olivier, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 440–451.
- [25] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 337–339.
- [26] A. Gupta, S. F. Dec, C. A. Koh, E. D. Sloan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2341–2346.
- [27] C. Dykstra, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, Elsevier, **2005**.
- [28] J. Leszczynski, *Handbook of Computational Chemistry*, Springer, **2012**.
- [29] R. R. Schaller, *IEEE Spec.* **1997**, *34*, 52–59.
- [30] C. A. Mack, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **2011**, *24*, 202–207.
- [31] E. Engel, R. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course*, Springer Berlin Heidelberg, **2011**.
- [32] J. Pérez-Jordá, A. Becke, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 134–137.
- [33] Y. Andersson, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 102–105.
- [34] J. F. Dobson, B. P. Dinte, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 1780–1783.
- [35] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.
- [36] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 081101.
- [37] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154104.
- [38] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073005.
- [39] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio, R. Car, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 236402.
- [40] T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224104.
- [41] T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 194101.
- [42] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [43] S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [44] R. O. Jones, *Rev. Mod. Phys.* **2015**, *87*, 897–923.

- [45] O. Loboda, V. Goncharuk, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *484*, 144–147.
- [46] G. Roman-Perez, M. Moaied, J. M. Soler, F. Yndurain, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 145901.
- [47] W. S. K. Polet, Magisterarb., Universität Rostock, **2014**.
- [48] Q. Li, B. Kolb, G. Román-Pérez, J. M. Soler, F. Yndurain, L. Kong, D. C. Langreth, T. Thonhauser, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 153103.
- [49] P. Kumar, B. K. Mishra, N. Sathyamurthy, *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1029*, 26–32.
- [50] H. K. Srivastava, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 7633–7637.
- [51] F. Izquierdo-Ruiz, A. Otero-de-la-Roza, J. Contreras-García, O. Prieto-Ballesteros, J. M. Recio, *Materials* **2016**, *9*, 777.
- [52] T. A. Strobel, C. A. Koh, E. D. Sloan, *Fluid Ph. Equilibria* **2007**, *261*, 382–389.
- [53] T. A. Strobel, E. D. Sloan, C. A. Koh, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 014506.
- [54] P. K. Chattaraj, S. Bandaru, S. Mondal, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 187–193.
- [55] H. P. Veluswamy, R. Kumar, P. Linga, *Appl. Energ.* **2014**, *122*, 112–132.
- [56] K. A. Lokshin, Y. Zhao, D. He, W. L. Mao, H.-K. Mao, R. J. Hemley, M. V. Lobanov, M. Greenblatt, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 125503.
- [57] M. A. S. Zaghloul, M. Celli, N. M. Salem, S. M. Elsheikh, L. Ulivi, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 164320.
- [58] H. Lu, J. Wang, C. Liu, C. I. Ratcliffe, U. Becker, R. Kumar, J. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9160–9162.
- [59] R. G. Grim, P. B. Kerkar, M. Shebowich, M. Arias, E. D. Sloan, C. A. Koh, A. K. Sum, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18557–18563.
- [60] G. Grim, Diss., Colorado School of Mines, **2014**.
- [61] S. Y. Willow, S. S. Xantheas, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *525-526*, 13–18.
- [62] N. Papadimitriou, I. Tsimpanogiannis, A. Stubos, *Colloids Surf. A* **2010**, *357*, 67–73.
- [63] T. J. Frankcombe, G.-J. Kroes, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13044–13052.
- [64] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1925**, *33*, 879–893.
- [65] M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, *Z. Phys.* **1926**, *35*, 557–615.
- [66] E. Schrödinger, *Ann. Phys. (Berl.)* **1926**, *384*, 361–376.
- [67] E. Schrödinger, *Ann. Phys. (Berl.)* **1926**, *384*, 489–527.

## Literatur

- [68] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, **1989**.
- [69] W. Demtröder, *Molekülphysik: theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*, Oldenbourg, **2003**.
- [70] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Berl.)* **1927**, *389*, 457–484.
- [71] M. Born, *Kopplung der Elektronen- und Kernbewegung in Molekeln und Kristallen, von M. Born*, Vandenhoeck und Ruprecht, **1951**.
- [72] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, OUP Oxford, **2011**.
- [73] E. Fermi, *Z. Phys.* **1928**, *48*, 73–79.
- [74] L. H. Thomas, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542–548.
- [75] C. F. v. Weizsäcker, *Z. Phys.* **1935**, *96*, 431–458.
- [76] V. L. Lignères, E. A. Carter in *Handbook of Materials Modeling: Methods*, (Hrsg.: S. Yip), Springer Netherlands, **2005**, S. 137–148.
- [77] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390.
- [78] A. J. Wagner, *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, *23*, 235–248.
- [79] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [80] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [81] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [82] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079.
- [83] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [84] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- [85] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [86] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [87] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [88] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [89] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2544–2547.
- [90] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [91] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [92] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.

- [93] W. Koch, M. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH, **2000**.
- [94] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289–320.
- [95] A. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, OUP Oxford, **2013**.
- [96] S. Kristyán, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 175–180.
- [97] P. Hobza, J. Šponer, T. Reschel, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1315–1325.
- [98] J. M. Pérez-Jordá, E. San-Fabián, A. J. Pérez-Jiménez, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1916–1920.
- [99] O. A. Vydrov, T. V. Voorhis, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244103.
- [100] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [101] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [102] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154101.
- [103] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 014104.
- [104] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154108.
- [105] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [106] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [107] D. G. A. Smith, L. A. Burns, K. Patkowski, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2197–2203.
- [108] H. B. G. Casimir, D. Polder, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 360–372.
- [109] S. Huzinaga, *Comput. Phys Rep.* **1985**, *2*, 281–339.
- [110] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, *8*, 3859.
- [111] M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, *IUPAC goldbook*, Division of Chemical Nomenclature and Structure Representation International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, **2006**.
- [112] J. L. Atwood in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, **2000**.
- [113] M. C. Schäfer, S. Bobev, *Materials (Basel)* **2016**, *9*, (Hrsg.: M. Beekman, Y. Grin), 236.
- [114] D. Gournis, A. Lappas, M. A. Karakassides, D. Többens, A. Moukarika, *Phys. Chem. Miner.* **2008**, *35*, 49–58.
- [115] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **1981**, *30*, 139–326.
- [116] H. Podall, W. E. Foster, A. P. Giraitis, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 82–85.

- [117] S. G. Frank, *J. Pharm. Sci.* **1975**, *64*, 1585–1604.
- [118] W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *19*, 344–362.
- [119] S. Loeve, M. Normand, *How to Trust a Molecule? The Case of Cyclodextrins Entering the Nanorealm*, IOS Press / AKA Verlag, **2011**, S. 195–216.
- [120] M. Faraday, *Philos. Trans. Royal Soc. Lond.* **1823**, *113*, 160–165.
- [121] E. Sloan, C. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition*, CRC Press, **2007**.
- [122] S. Wroblewski, *Comptes Rendus Acad. Sci.* **1882**, *94*, 212–213.
- [123] M. P. Villard, *Comptes Rendus Acad. Sci.* **1888**, *94*, 1602–1604.
- [124] M. P. Villard, *Comptes Rendus Acad. Sci.* **1894**, *119*, 368–371.
- [125] E. G. Hammerschmidt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1934**, *26*, 851–855.
- [126] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1425–1426.
- [127] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 662–662.
- [128] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 259–260.
- [129] M. v. Stackelberg, *Sci. Nat.* **1949**, *36*, 359–362.
- [130] M. v. Stackelberg, H. R. Müller, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1319–1320.
- [131] M. v. Stackelberg, H. R. Müller, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 25–39.
- [132] J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw in *Advances in Chemical Physics*, Wiley-Blackwell, **2007**, S. 1–57.
- [133] E. D. Sloan, *Energy Fuels* **1998**, *12*, 191–196.
- [134] J. F. Gabitto, C. Tsouris, *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *2010*, 12.
- [135] C. D. Ruppel, J. D. Kessler, *Rev. Geophys.* **2017**, *55*, 126–168.
- [136] K. Kvenvolden, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **1993**, *1570*.
- [137] B. D. Lanoil, R. Sassen, M. T. La Duc, S. T. Sweet, K. H. Nealson, *Appl. Environ. Microbiol.* **2001**, *67*, 5143–5153.
- [138] A. Malinverno, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2010**, *292*, 399–408.
- [139] F. M. O'Connor, O. Boucher, N. Gedney, C. D. Jones, G. A. Folberth, R. Coppel, P. Friedlingstein, W. J. Collins, J. Chappellaz, J. Ridley, C. E. Johnson, *Rev. Geophys.* **2010**, *48*, RG4005.
- [140] A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, D. Richon, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *46*, 62–71.
- [141] P. Englezos, J. D. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* **2005**, *22*, 671–681.



- [142] K. Tumba, P. Reddy, P. Naidoo, D. Ramjugernath, A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, D. Richon, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 3620–3629.
- [143] M. Tariq, D. Rooney, E. Othman, S. Aparicio, M. Atilhan, M. Khraisheh, *Ind. Eng. Chem. Res. Research* **2014**, *53*, 17855–17868.
- [144] Y. Xie, G. Li, D. Liu, N. Liu, Y. Qi, D. Liang, K. Guo, S. Fan, *Appl. Energ.* **2010**, *87*, 3340–3346.
- [145] G. Li, Y. Hwang, R. Radermacher, *Int. J. Refrig.* **2012**, *35*, 2053–2077.
- [146] F. Schüth, *Nature* **2005**, *434*, 712–713.
- [147] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, T. H. Jordan, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1229–1234.
- [148] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2725–2732.
- [149] K. W. Allen, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 840–844.
- [150] G. A. Jeffrey, *J. Incl. Phenom.* **1984**, *1*, 211–222.
- [151] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, *Nature* **1987**, *325*, 135–136.
- [152] H. Hirai, T. Tanaka, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 1555–1559.
- [153] K. Momma, T. Ikeda, K. Nishikubo, N. Takahashi, C. Honma, M. Takada, Y. Furukawa, T. Nagase, Y. Kudoh, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 196.
- [154] J. P. Lederhos, A. P. Mehta, G. B. Nyberg, K. J. Warn, E. D. Sloan, *AIChE Journal* **1992**, *38*, 1045–1048.
- [155] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8773–8776.
- [156] M. T. Kirchner, R. Boese, W. E. Billups, L. R. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9407–9412.
- [157] K. A. Udachin, H. Lu, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, N. R. Chapman, M. Riedel, G. Spence, *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 8220–8222.
- [158] D. W. Davidson in *Water in Crystalline Hydrates Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes*, Springer US, Boston, MA, **1973**, S. 115–234.
- [159] S. P. Kang, H. Lee, B. J. Ryu, *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, *33*, 513–521.
- [160] Q. Nasir, K. K. Lau, B. Lal, *Int. J. Chem. Nucl. Mater. Met.. Eng.* **2014**, *8*, 840–843.
- [161] R. Anderson, M. Llamedo, B. Tohidi, R. W. Burgass, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3507–3514.
- [162] T. Nakayama, S. Tomura, M. Ozaki, R. Ohmura, Y. H. Mori, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2576–2588.

## Literatur

- [163] J. Shu, X. Chen, I. Chou, W. Yang, J. Hu, R. J. Hemley, H.-k. Mao, *Geosci. Front.* **2011**, *2*, 93–100.
- [164] W. Kuhs, B. Chazallon, P. Radaelli, F. Pauer, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1997**, *29*, 65–77.
- [165] E. Hendriks, B. Edmonds, R. Moorwood, R. Szczepanski, *Fluid Ph. Equilibria* **1996**, *117*, 193–200.
- [166] Q. Sun, Y. T. Kang, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *62*, 478–494.
- [167] M. Khurana, Z. Yin, P. Linga, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 11176–11203.
- [168] T. J. Galloway, W. Ruska, P. S. Chapplelear, R. Kobayashi, *Ind. Eng. Chem. Res. Fundamentals* **1970**, *9*, 237–243.
- [169] A. K. Sum, R. C. Burruss, E. D. Sloan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7371–7377.
- [170] J. Qin, C. D. Hartmann, W. F. Kuhs, *ArXiv e-prints* **2018**.
- [171] P. Murphy, S. Roberts, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 4809–4824.
- [172] T. Uchida, A. Takagi, J. Kawabata, S. Mae, T. Hondoh, *Energy Conversion and Management* **1995**, *36*, 547–550.
- [173] T. Uchida, *Waste Manag.* **1998**, *17*, 343–352.
- [174] R. Kumar, S. Lang, P. Englezos, J. Ripmeester, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6308–6313.
- [175] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, *Energy & Fuels* **1998**, *12*, 197–200.
- [176] Y.-T. Seo, H. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 530–534.
- [177] Y. Seo, S.-P. Kang, *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 308–312.
- [178] M. Yang, Z. R. Chong, J. Zheng, Y. Song, P. Linga, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *74*, 1346–1360.
- [179] T. Ikeda, S. Mae, O. Yamamuro, T. Matsuo, S. Ikeda, R. M. Ibberson, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10623–10630.
- [180] R. W. Henning, A. J. Schultz, V. Thieu, Y. Halpern, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5066–5071.
- [181] S. Takeya, K. A. Udachin, I. L. Moudrakovski, R. Susilo, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 524–531.
- [182] W. L. Mao, H.-k. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao, *Science* **2002**, *297*, 2247–2249.
- [183] W. L. Mao, H.-k. Mao, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2004**, 708–710.

- [184] J. Wang, H. Lu, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14132–14133.
- [185] J. Wang, H. Lu, J. A. Ripmeester, U. Becker, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21042–21050.
- [186] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [187] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439–10452.
- [188] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Philos. Trans. Royal Soc. A* **2014**, *372*, 20120476.
- [189] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [190] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [191] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [192] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540–3544.
- [193] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109.
- [194] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154109.
- [195] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [196] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [197] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [198] M. M. Francel, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.

## Literatur

- [199] R. D. Adamson, P. M. Gill, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *284*, 6–11.
- [200] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [201] A. Bauzá, D. Quiñonero, P. M. Deyà, A. Frontera, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2651–2655.
- [202] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **2017**, *115*, 2315–2372.
- [203] V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1016–1026.
- [204] S. Pedro, P. Béla, D. Miquel, S. Sándor, *J. Comput. Chem.*, *22*, 765–786.
- [205] E. Besalú, J. M. Bofill, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 265–274.
- [206] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49–56.
- [207] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 52–57.
- [208] P. Császár, P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **1984**, *114*, 31–34.
- [209] X. Li, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 835–839.
- [210] E. Wilson, J. Decius, P. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, **2012**.
- [211] H. W. Ockerski, *Vibrational Analysis in Gaussian*, Techn. Ber., **1999**.
- [212] W. Göpel, H. Wiemhöfer, *Statistische Thermodynamik*, Spektrum Akademischer Verlag, **2000**.
- [213] H. W. Ockerski, *Thermochemistry in Gaussian*, Techn. Ber., **2000**.
- [214] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Tanabe, S. Kuwajima, N. Tajima, T. Hirano, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4400–4407.
- [215] R. Hellmann, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *613*, 133–138.
- [216] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4200–4204.
- [217] K. R. Ramya, G. V. Pavan Kumar, A. Venkatnathan, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 174305.
- [218] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683–11700.
- [219] P. Kumar, N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14276–14281.
- [220] K. R. Ramya, A. Venkatnathan, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7742–7745.
- [221] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, G. D. Enright, J. A. Ripmeester, *Supramol. Chem.* **1997**, *8*, 173–176.

- [222] Y. Jin, M. Kida, J. Nagao, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 9069–9075.
- [223] N. Thakur, S. Rajput, *Exploration of Gas Hydrates: Geophysical Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**.
- [224] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, S. A. Belmonte, D. R. Allan, D. D. Klug, J. S. Tse, Y. P. Handa, *Nature* **2001**, 661–663.
- [225] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, S. Sasaki, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 30–33.
- [226] M. Choukroun, Y. Morizet, O. Grasset, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *38*, 440–451.
- [227] C. A. Tulk, D. D. Klug, A. M. dos Santos, G. Karotis, M. Guthrie, J. J. Molaison, N. Pradhan, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 054502.
- [228] C. Gutt, B. Asmussen, W. Press, M. R. Johnson, Y. P. Handa, J. S. Tse, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4713–4721.
- [229] T. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, F. Izumi, S. Ikeda, S. Mae, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1527–1529.
- [230] D. W. Davidson, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1224–1242.
- [231] M. V. Kirov, G. S. Fanourgakis, S. S. Xantheas, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 180–188.
- [232] F. Takeuchi, M. Hiratsuka, R. Ohmura, S. Alavi, A. K. Sum, K. Yasuoka, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 124504.
- [233] C. Graham, D. A. Imrie, R. E. Raab, *Mol. Phys.* **1998**, *93*, 49–56.
- [234] F. Berencz, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **1960**, *12*, 1–12.
- [235] I. Chou, A. Sharma, R. C. Burruss, J. Shu, H. Mao, R. J. Hemley, A. F. Goncharov, L. A. Stern, S. H. Kirby, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2000**, *97*, 13484–13487.
- [236] C. A. Tulk, J. A. Ripmeester, D. D. Klug, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2000**, *912*, 859–872.
- [237] F. Fleyfel, J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3811–3815.
- [238] S. P. Pinnelli, K. Shiva Prasad, N. Thakur, *Curr. Sci.* **2006**, *90*, 1544–1547.
- [239] A. Hori, T. Hondoh, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2000**, *912*, 685–692.
- [240] Á. Vidal-Vidal, M. Pérez-Rodríguez, J.-P. Torré, M. M. Piñeiro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6963–6975.
- [241] X. Cao, Y. Su, Y. Liu, J. Zhao, C. Liu, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 215–222.

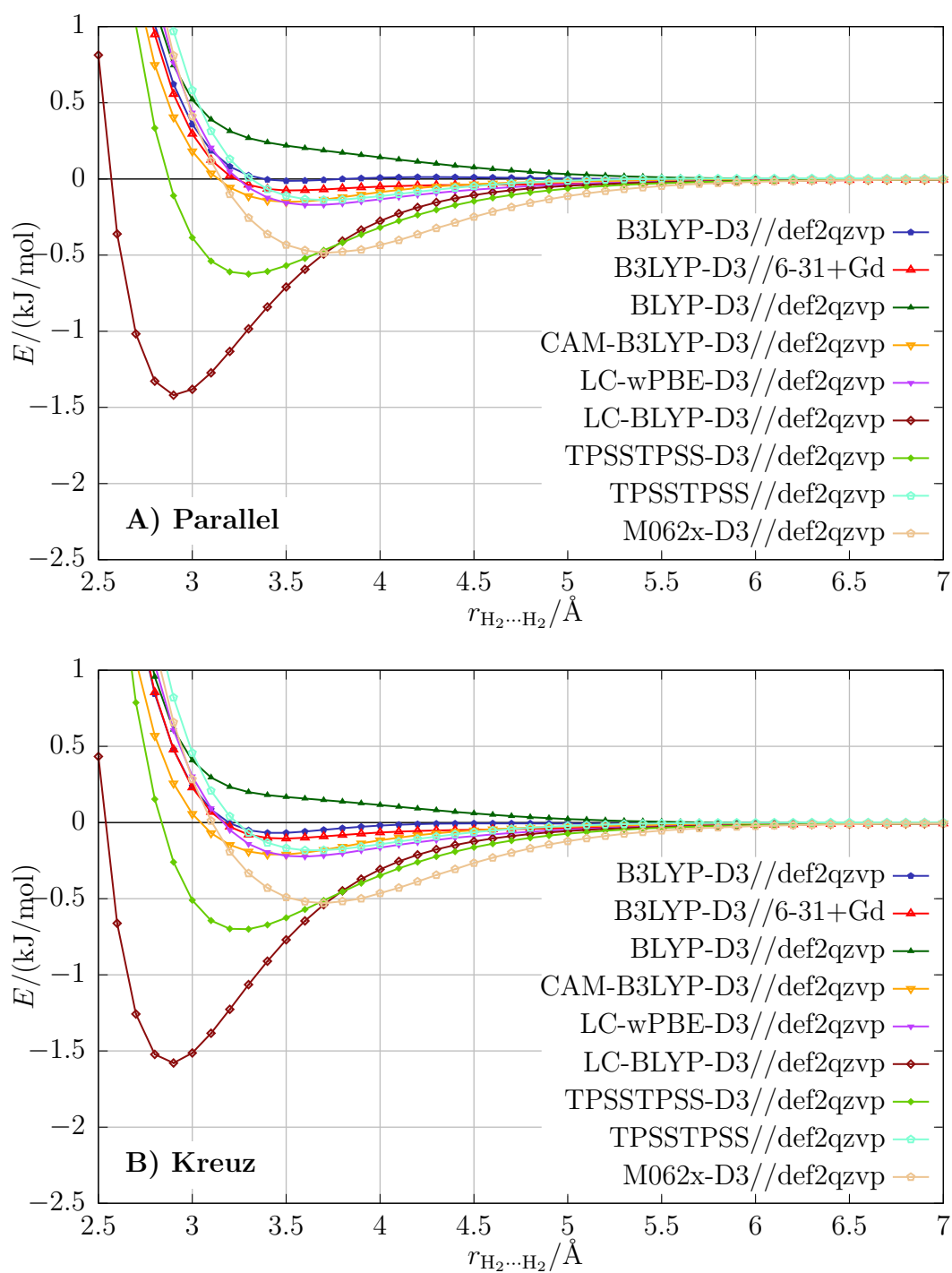
## Literatur

- [242] K. C. Hester, T. A. Strobel, E. D. Sloan, C. A. Koh, A. Huq, A. J. Schultz, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14024–14027.
- [243] L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh, E. D. Sloan, *Science* **2004**, *306*, 469–471.
- [244] H. Lee, J.-w. Lee, D. Y. Kim, J. Park, Y.-T. Seo, H. Zeng, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Nature* **2005**, *434*, 743–746.
- [245] J. Liu, J. Hou, J. Xu, H. Liu, G. Chen, J. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 17136–17143.
- [246] A. D. Buckingham, L. E. Sutton, *Proc. Royal Soc. A* **1958**, *248*, 169–182.
- [247] P. R. Monson, H.-L. Chen, G. E. Ewing, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *25*, 501–512.
- [248] Y. Liu, L. Ojamäe, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17084–17091.
- [249] S. Subramanian, E. D. Sloan, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4348–4355.

**Anhang A.**

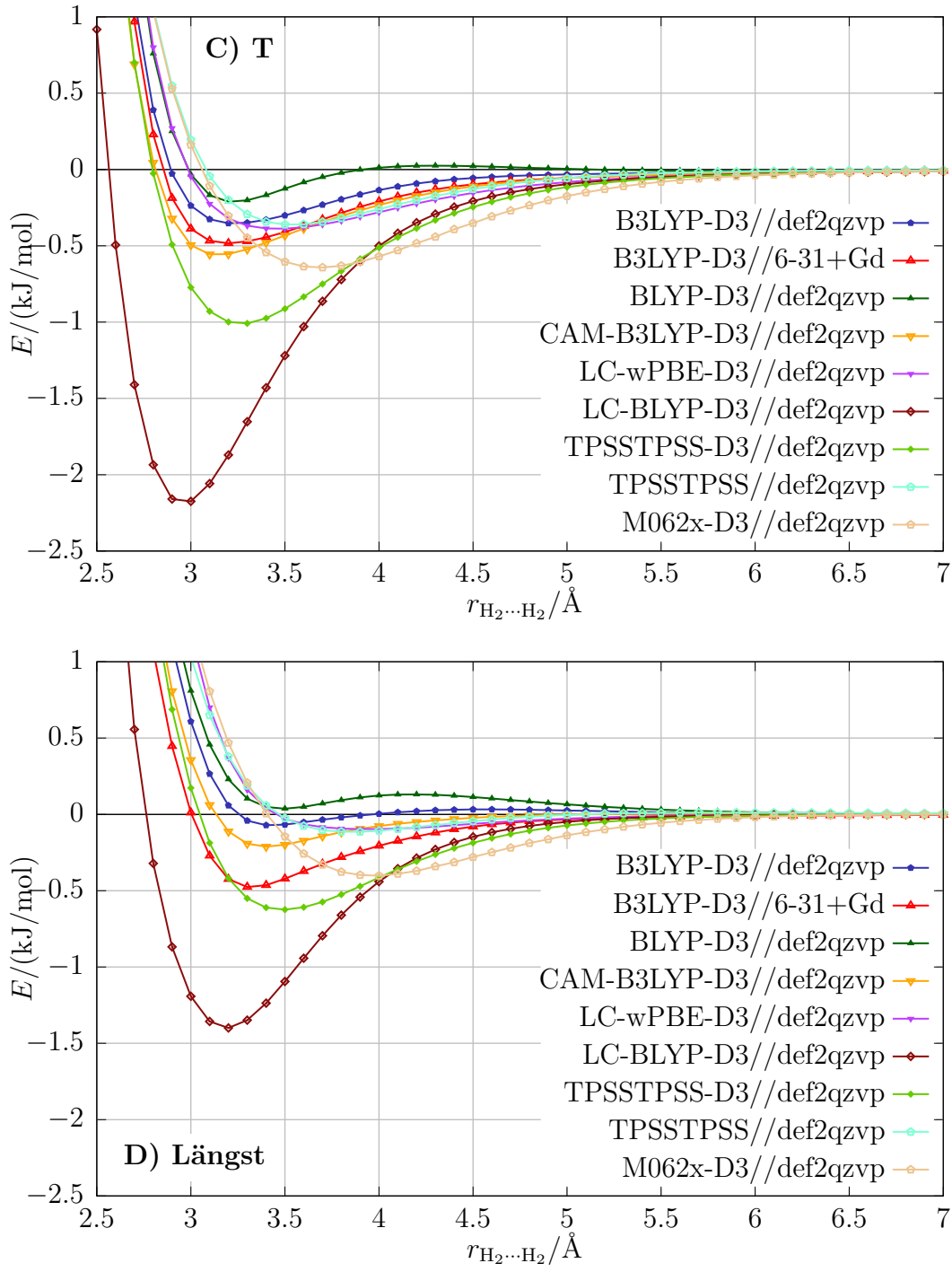
**Verschiedene  
Wasserstoffmolekül-Potenziale**

## A.1. H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Potenziale



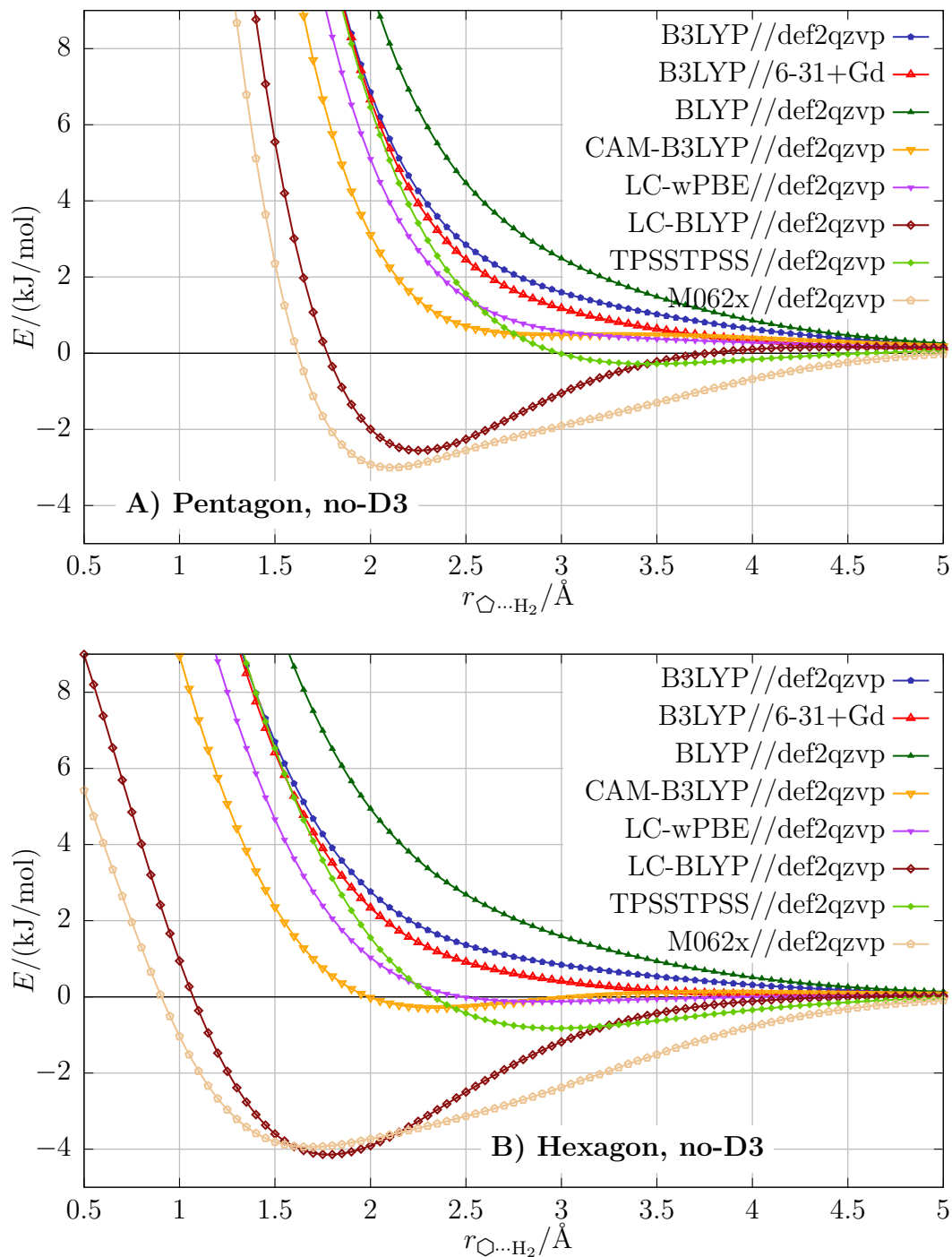
**Abbildung A.1.:** Dargestellt sind eine Reihe von Paarpotenzialen für verschiedene Dispersions-korrigierte DFT-Funktionale. In A) oben ist die parallele und in B) unten ist die kreuzförmige Konformation zwischen den zwei Wasserstoffmolekülen dargestellt.



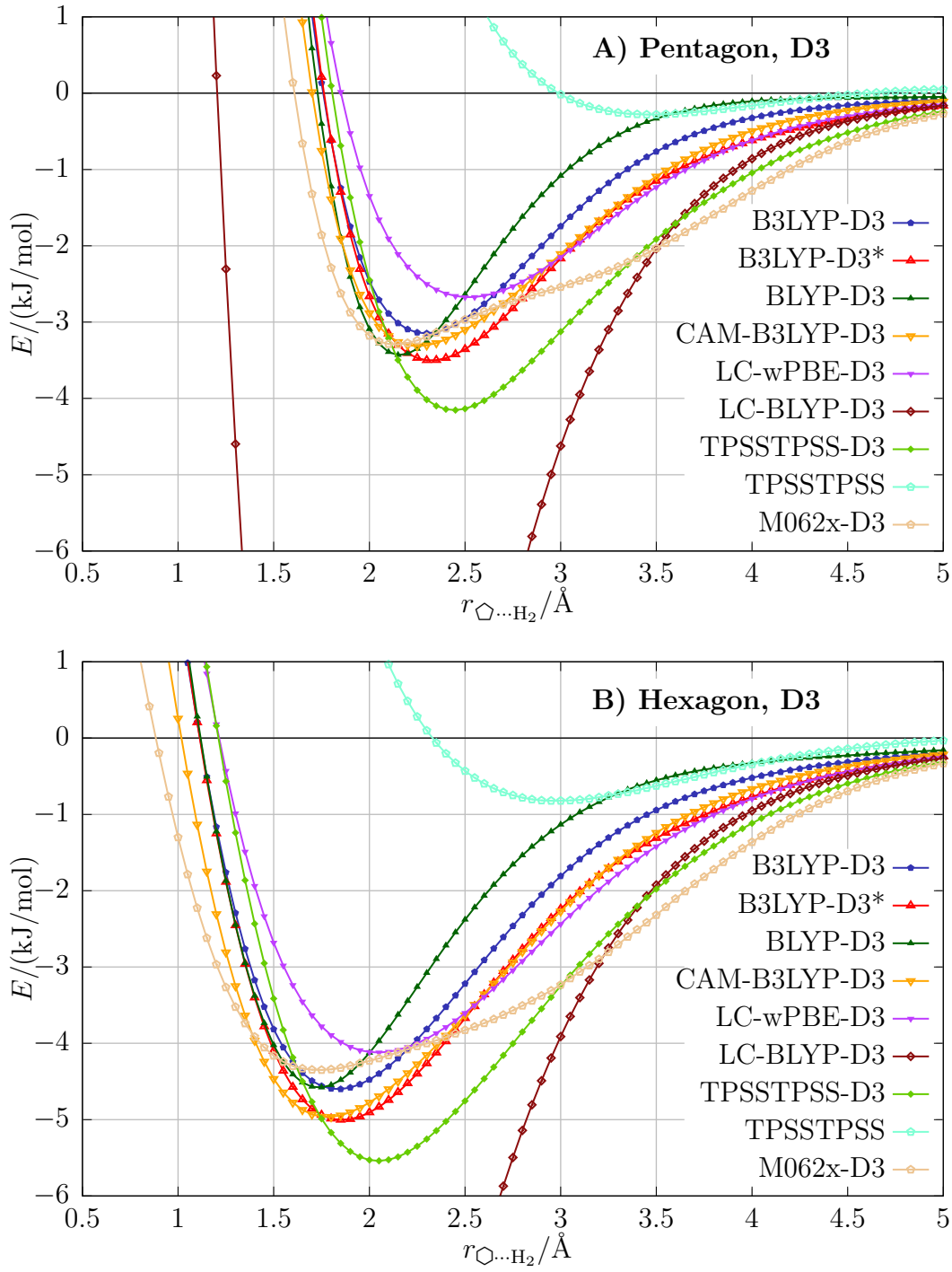


**Abbildung A.2.:** Dargestellt sind eine Reihe von Paarpotenzialen für verschiedene Dispersionskorrigierte DFT-Funktionale. In A) oben ist die parallele und in B) unten ist die kreuzförmige Konformation zwischen den zwei Wasserstoffmolekülen dargestellt.

## A.2. H<sub>2</sub>-Grenzschicht-Potenziale

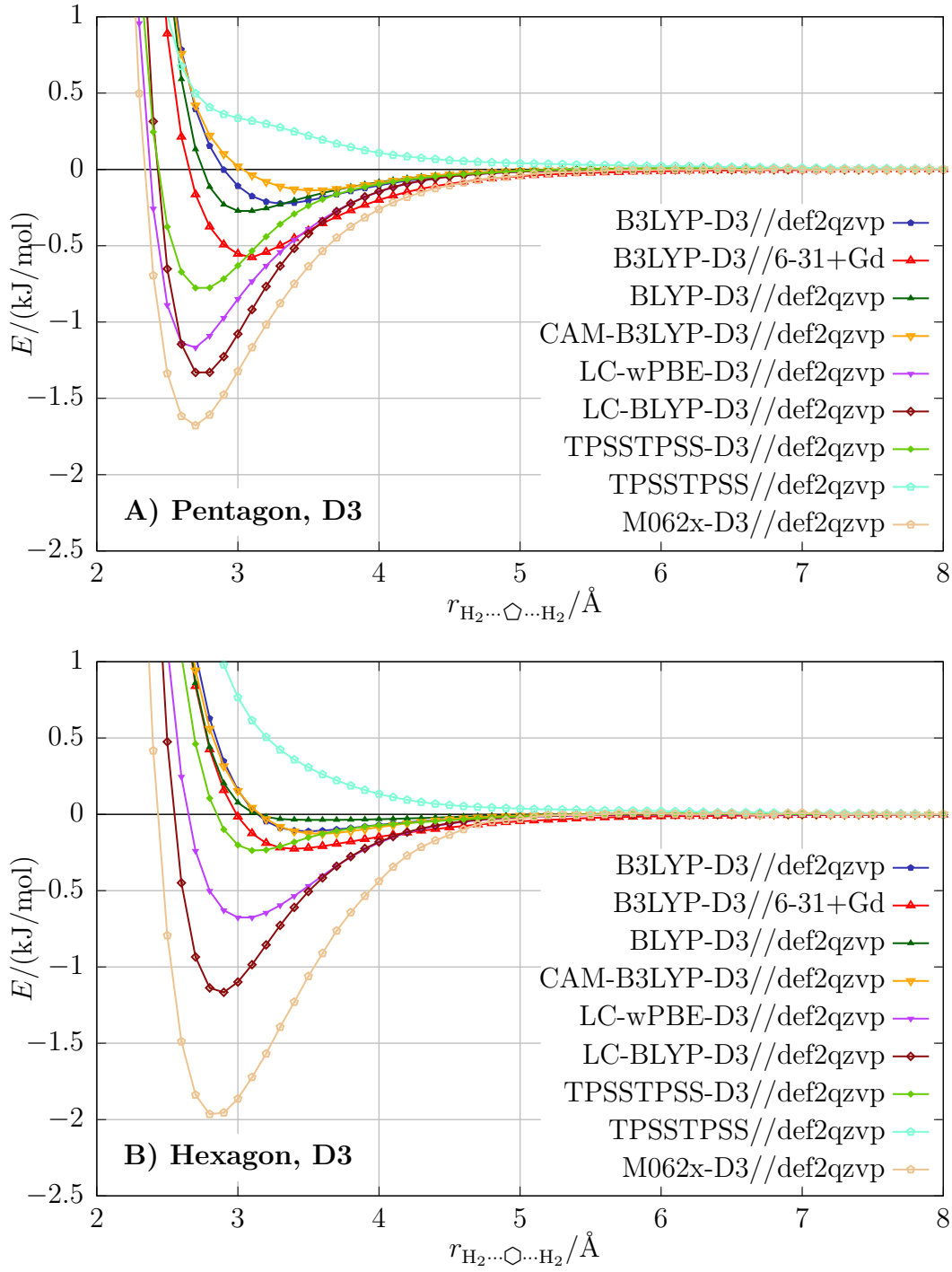


**Abbildung A.3.:** Wechselwirkungspotenzial zwischen Wasserstoffmolekülen und der pentagonalen- oben bzw. hexagonalen Grenzschicht unten. Alle Potenziale wurden ohne Dispersionskorrektur bestimmt.

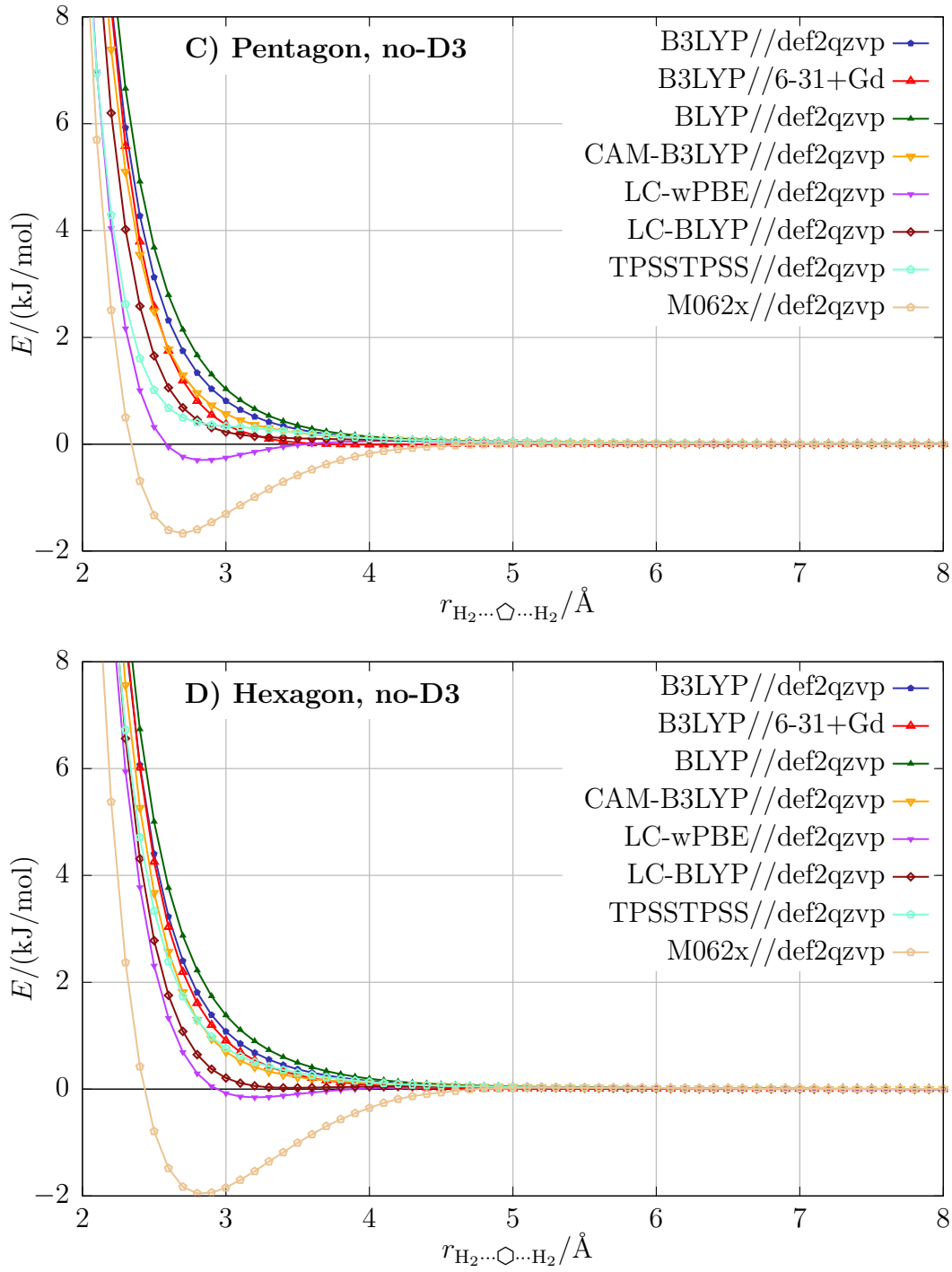


**Abbildung A.4.:** In Abbildung A und B sind die Potenzialverläufe für die Wechselwirkung eines Wasserstoffmoleküls mit einer pentagonalen bzw. hexagonalen Wassergrenzschicht dargestellt. Die Wasserstoffmoleküle können der hexagonalen Grenzschicht näher kommen und haben tiefere Potenzialminima.

### A.3. H<sub>2</sub>-Grenzschicht-H<sub>2</sub>-Potenziale



**Abbildung A.5.:** Abbildung A und B zeigen die Gast-Gast-Potenziale, welche durch eine pentagonale bzw. hexagonale Grenzschicht gestört werden. Die Wasserstoffmoleküle haben eine parallele Konfiguration und liegen zusätzlich parallel zur Grenzschicht. Im Vergleich zur Abbildung 6.1 weist die pentagonale Grenzfläche den größten Einfluss auf die Potenzialminima und die Stoßquerschnitte auf.



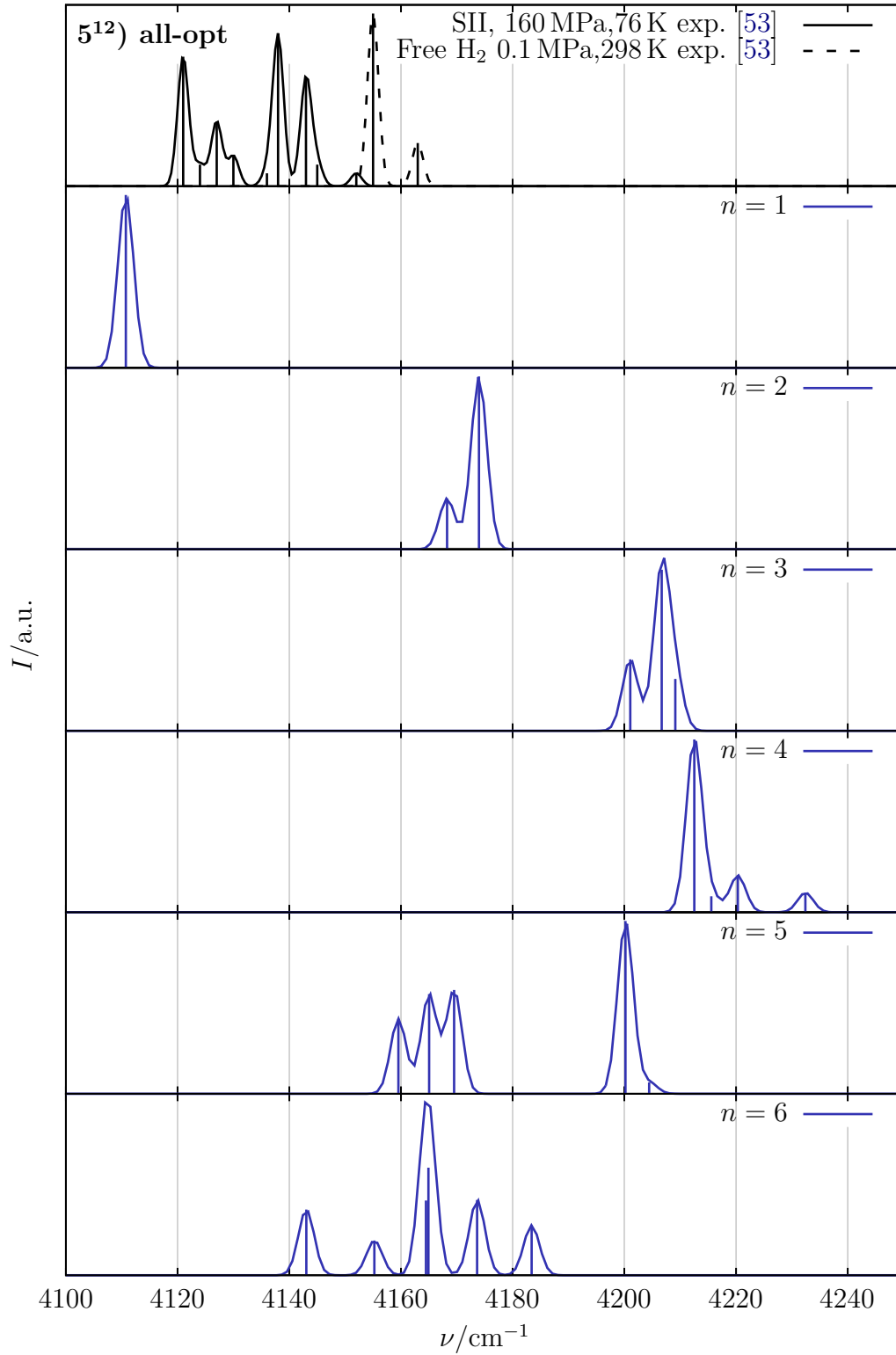
**Abbildung A.6.:** Abbildung C und D zeigen die Gast-Gast-Potenziale, welche durch eine pentagonale bzw. hexagonale Grenzschicht gestört werden und ohne D3-Korrektur gerechnet wurden. Die Wasserstoffmoleküle haben eine parallele Konfiguration und liegen zusätzlich parallel zur Grenzschicht.



## **Anhang B.**

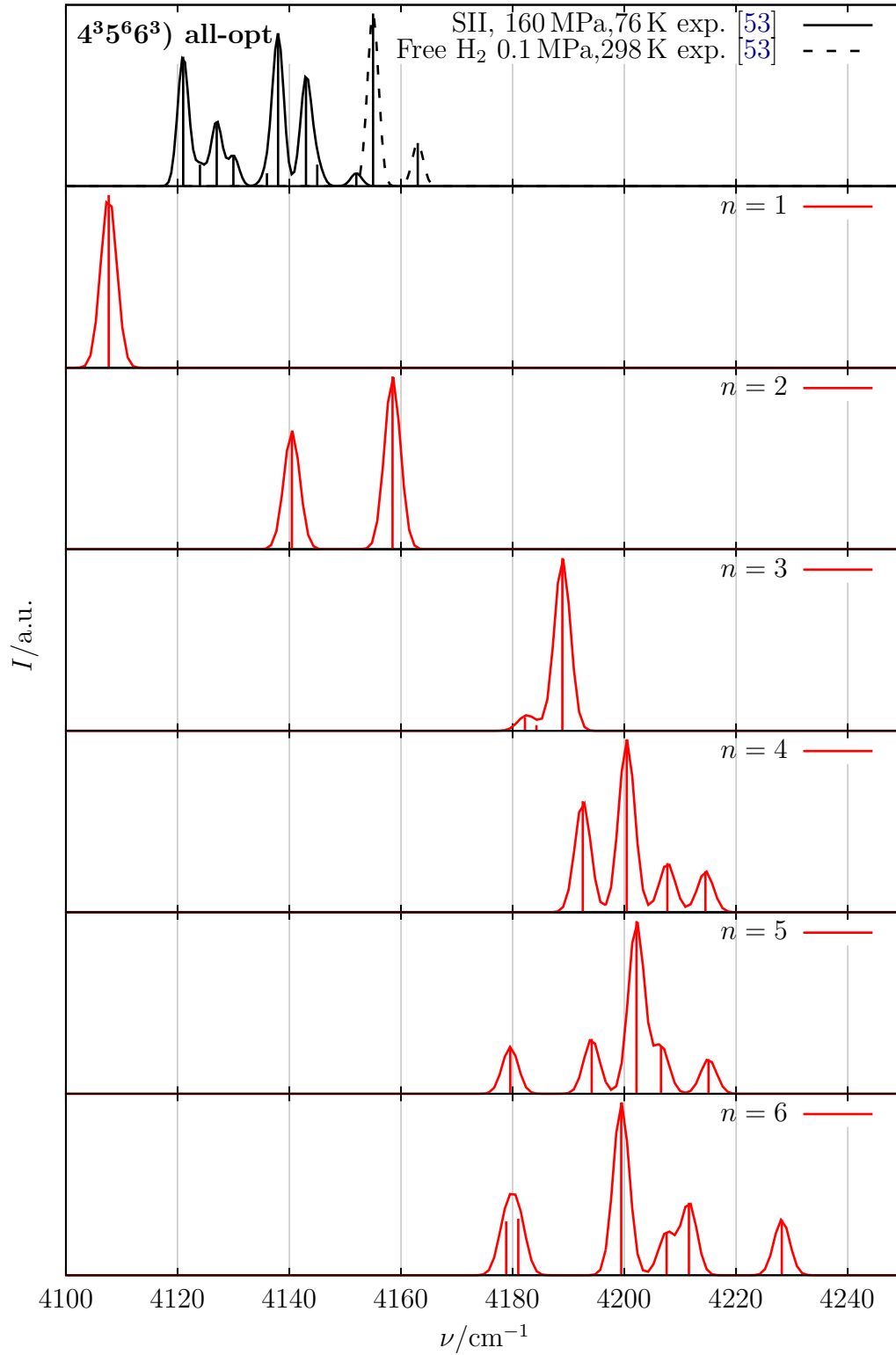
### **Wasserstoffmolekülclathrat- Ramanspektren**

#### **B.1. Ramanspektren von Wasserstoffmolekülen in Monoclathraten**

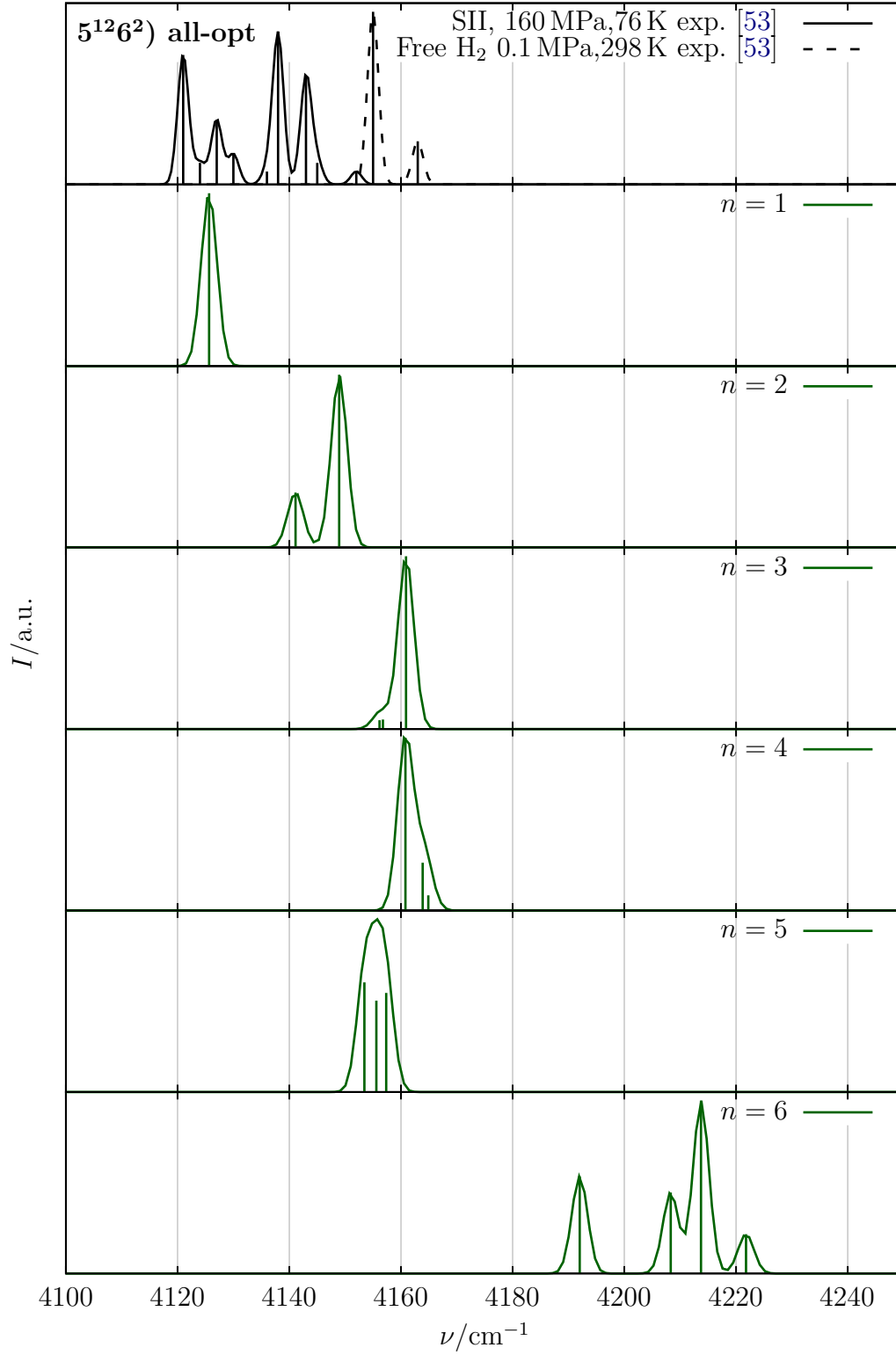


**Abbildung B.1.:** Gezeigt sind die theoretisch berechneten Ramanschwingungsfrequenzen für Besetzungszahlen zwischen  $n = 1 - 6$  des 5<sup>12</sup>-Käfigs, wobei alle Atome optimiert worden sind. Für  $n = 5, 6$  zerberstete der Käfig, dies führt zur Rotverschiebung im Frequenzspektrum.

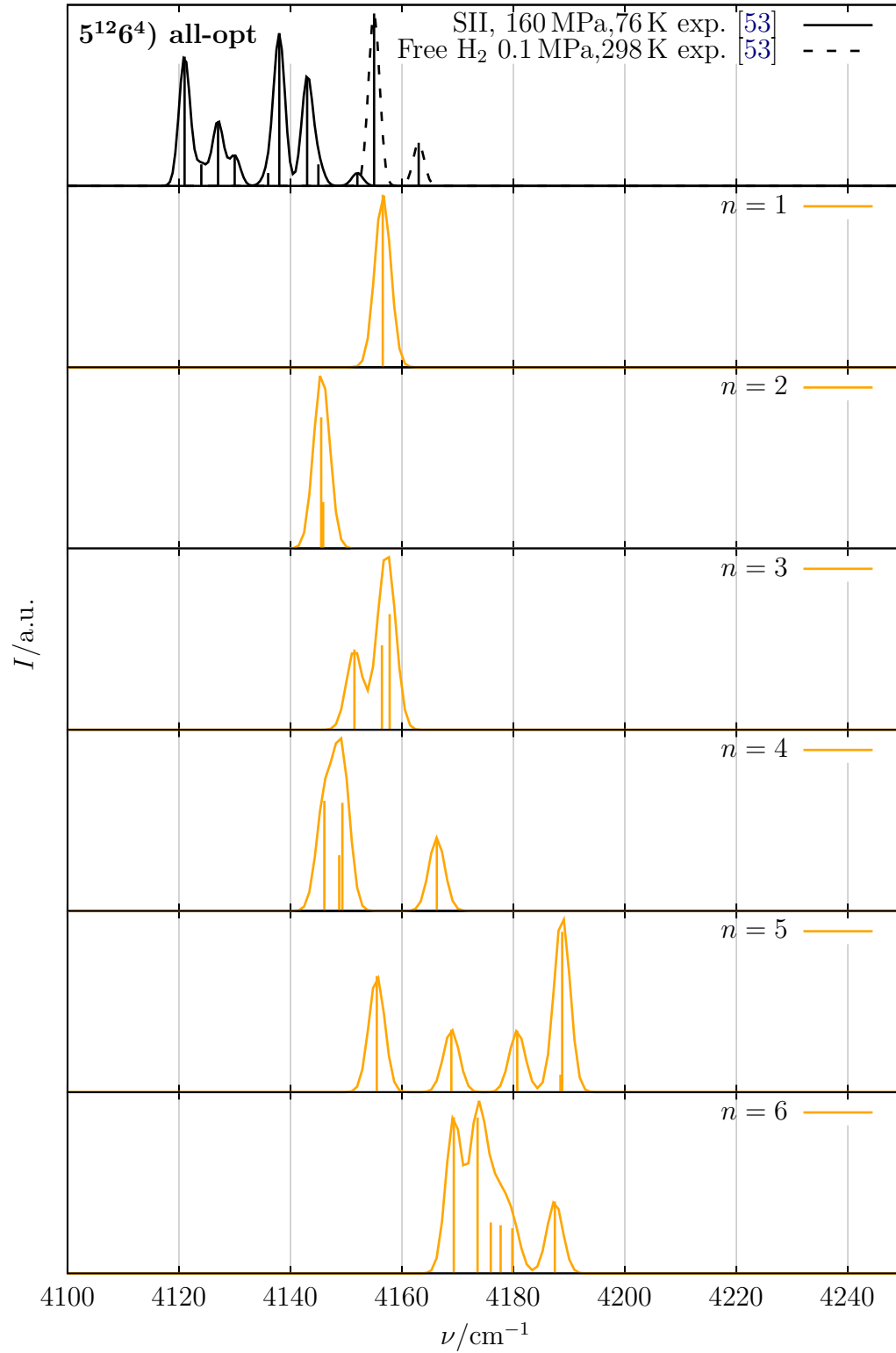




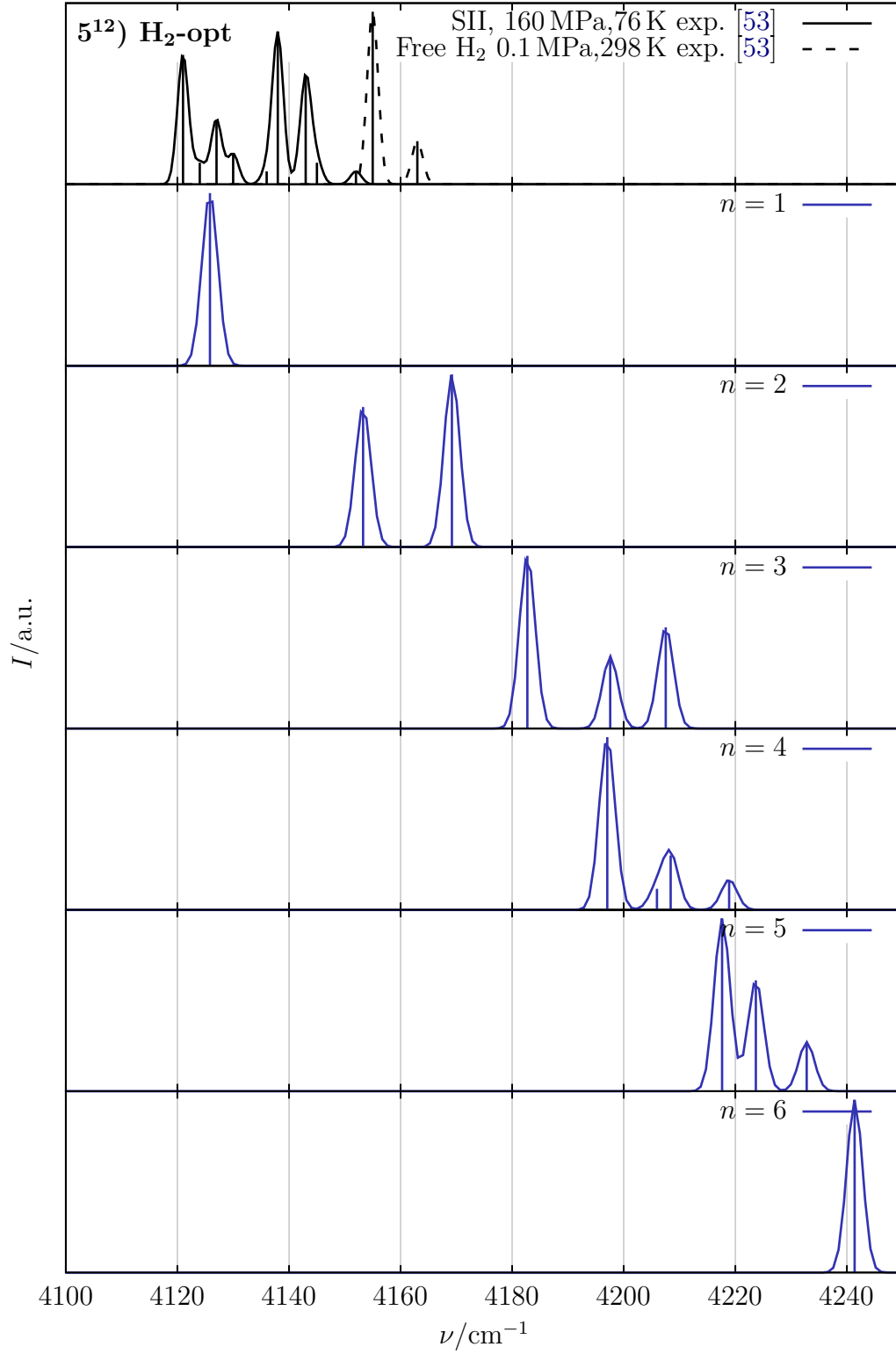
**Abbildung B.2.:** Gezeigt sind die theoretisch berechneten Ramanschwingungsfrequenzen für Besetzungszahlen zwischen  $n = 1 - 6$  des 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>-Käfigs, wobei alle Atome optimiert worden sind. Für  $n = 5, 6$  werden ein bis zwei Wasserstoffmoleküle durch die Repulsion aus dem Käfig gedrückt



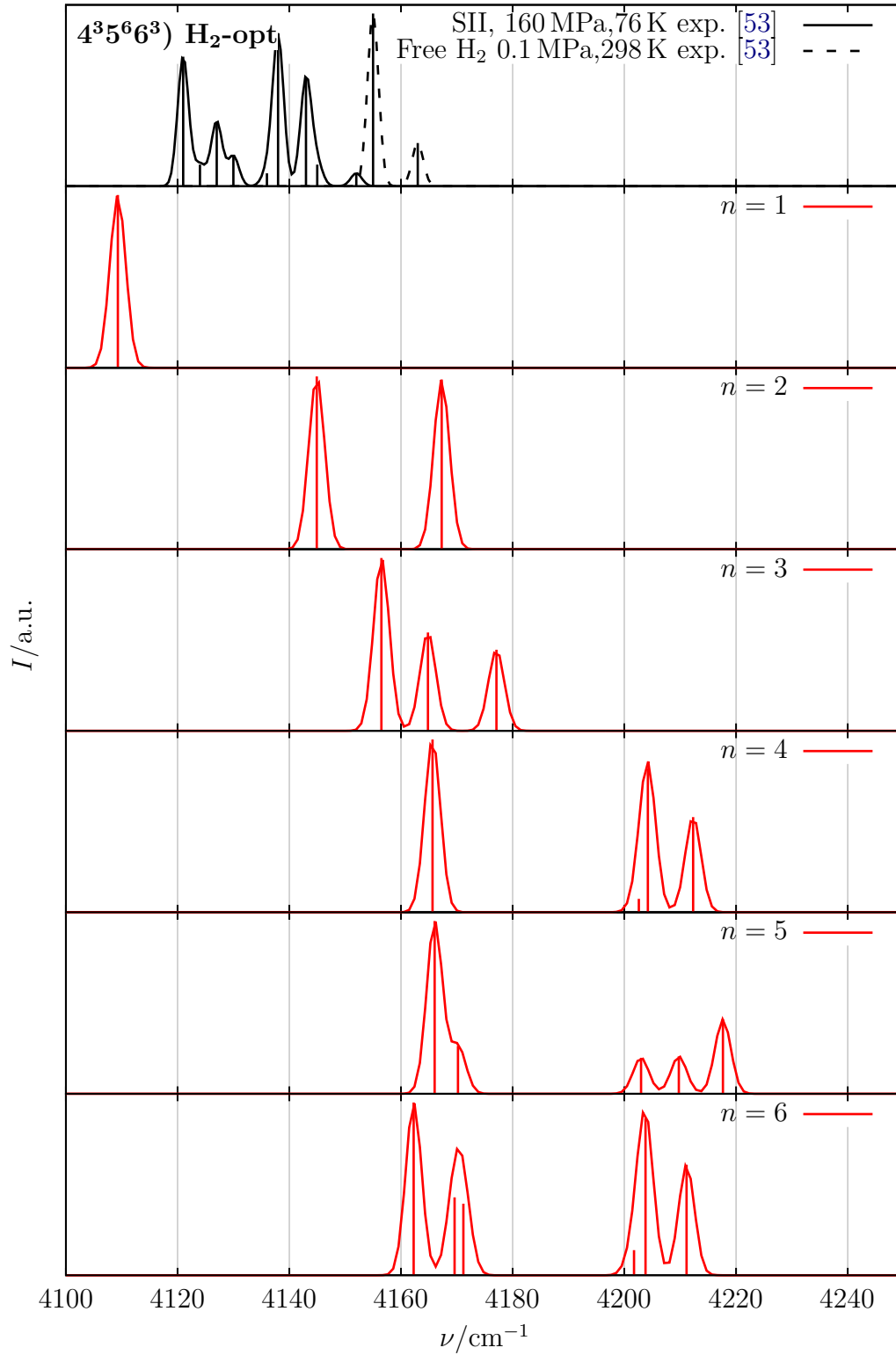
**Abbildung B.3.:** Gezeigt sind die theoretisch berechneten Ramanschwingungsfrequenzen für Besetzungszahlen zwischen  $n = 1 - 6$  des  $5^{12}6^2$ -Käfigs, wobei alle Atome optimiert worden sind.



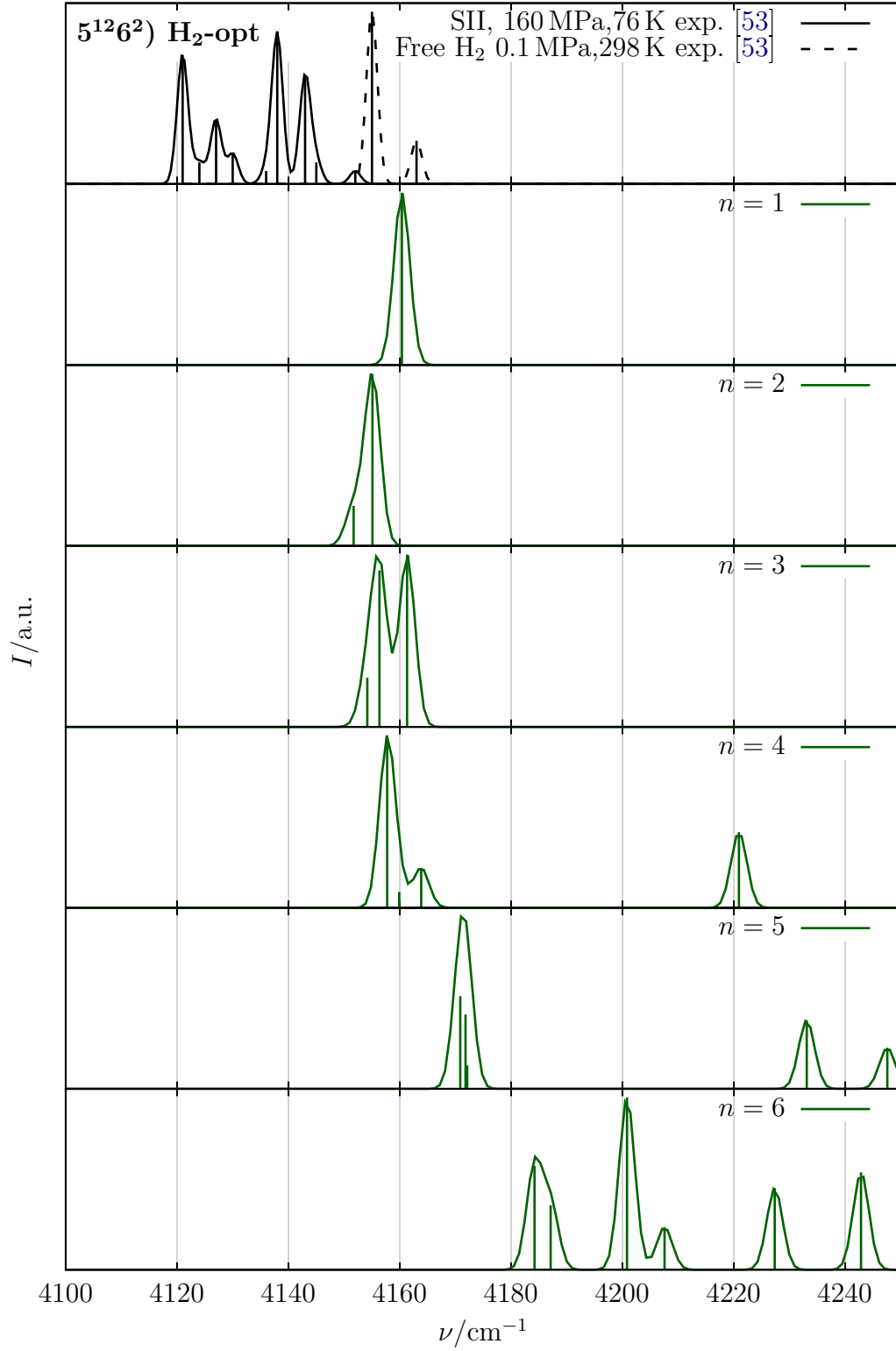
**Abbildung B.4.:** Gezeigt sind die theoretisch berechneten Ramanschwingungsfrequenzen für Be-  
setzungszahlen zwischen  $n = 1 - 6$  des  $5^{12}6^4$ -Käfigs, wobei alle Atome optimiert worden sind.



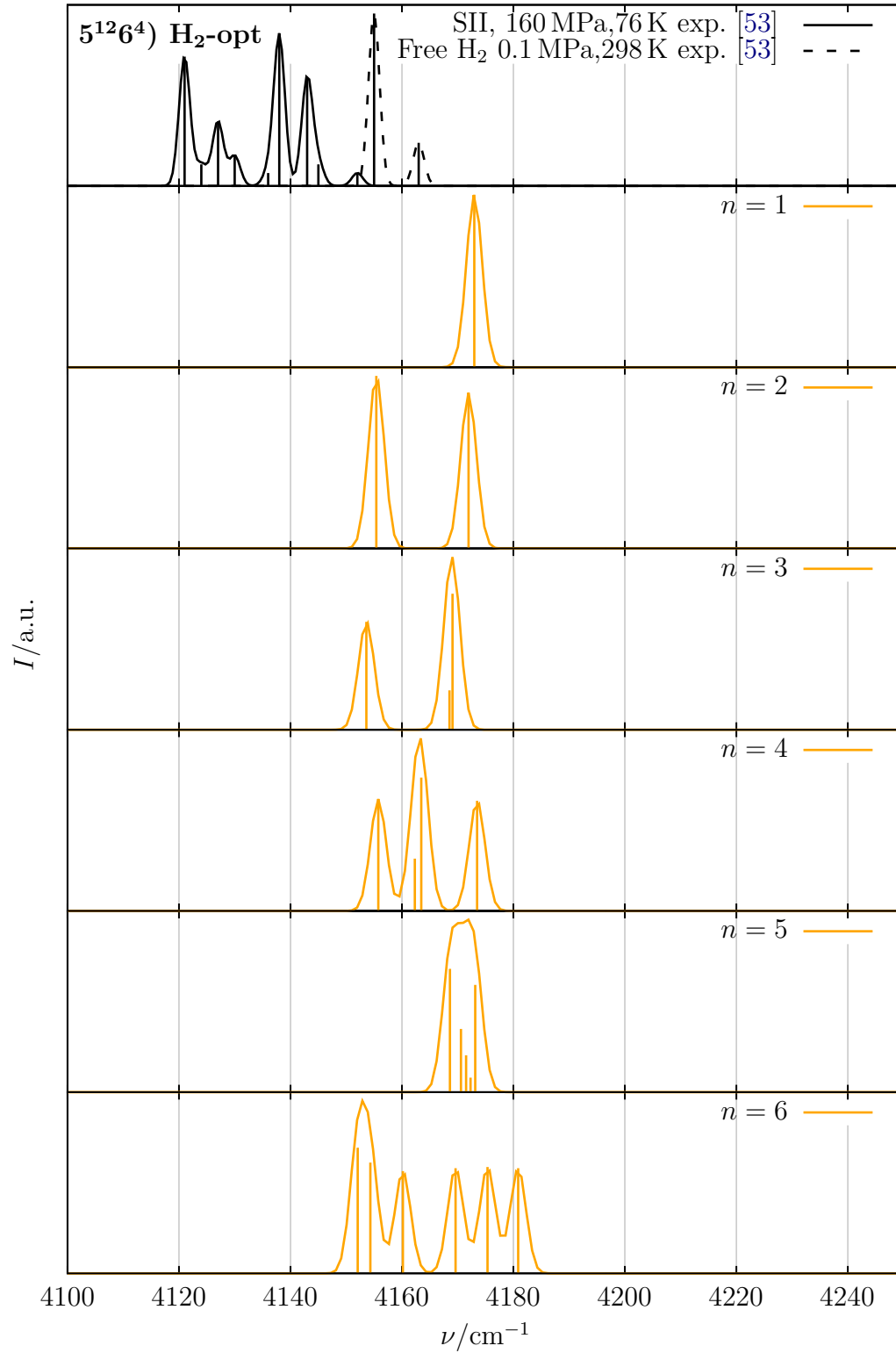
**Abbildung B.5.:** Gezeigt sind die theoretisch berechneten Ramanschwingungsfrequenzen für Besetzungszahlen zwischen  $n = 1 - 6$  des  $5^{12}$ -Käfigs, wobei nur die Gäste optimiert worden sind.



**Abbildung B.6.:** Gezeigt sind die theoretisch berechneten Ramanschwingungsfrequenzen für Besetzungszahlen zwischen  $n = 1 - 6$  des 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>-Käfigs, wobei nur die Gäste optimiert worden sind.



**Abbildung B.7.:** Gezeigt sind die theoretisch berechneten Ramanschwingungsfrequenzen für Besetzungszahlen zwischen  $n = 1 - 6$  des 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>-Käfigs, wobei nur die Gäste optimiert worden sind.

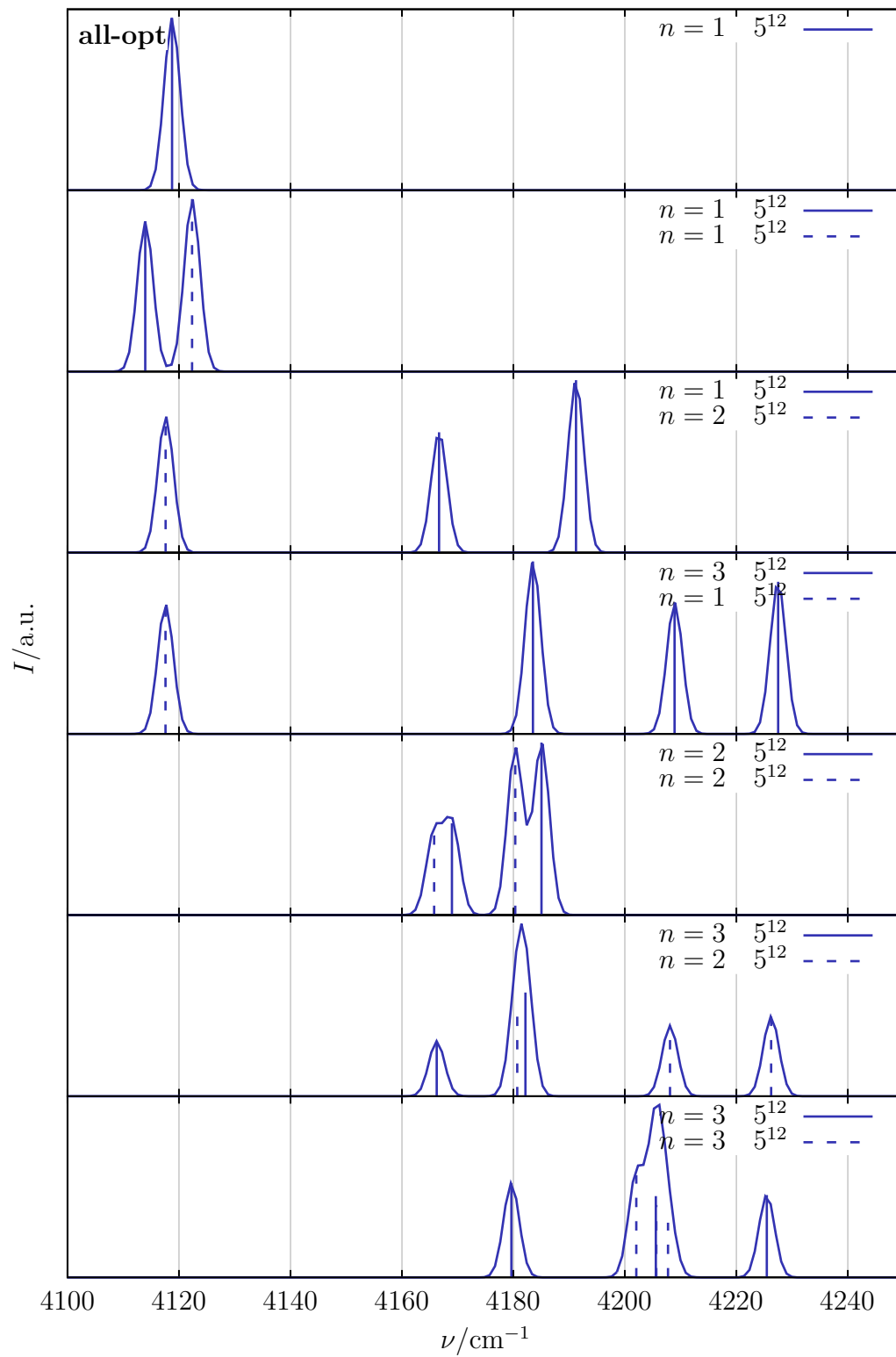


**Abbildung B.8.:** Gezeigt sind die theoretisch berechneten Ramanschwingungsfrequenzen für Besetzungszahlen zwischen  $n = 1 - 6$  des 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfigs, wobei nur die Gäste optimiert worden sind.

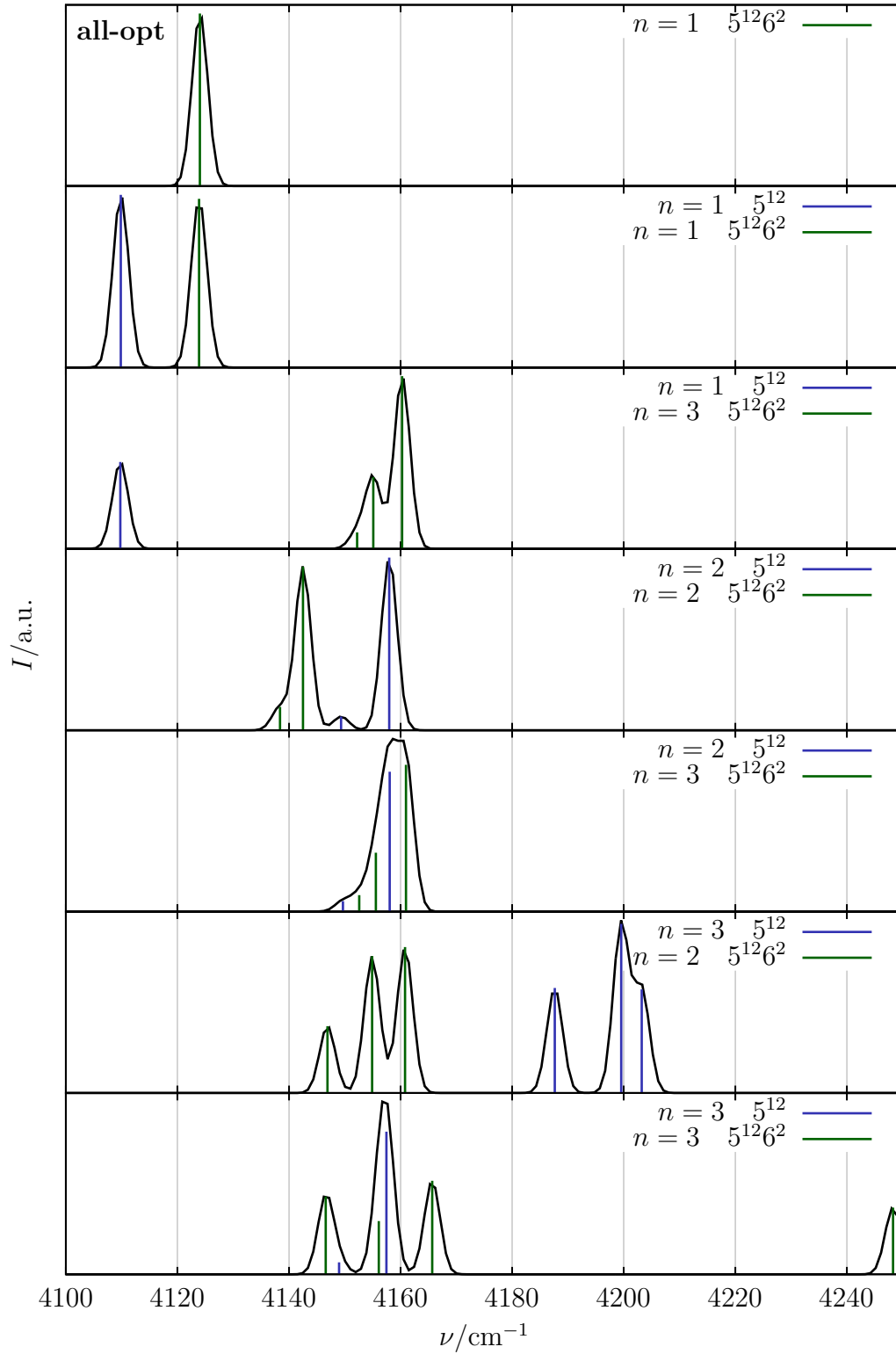




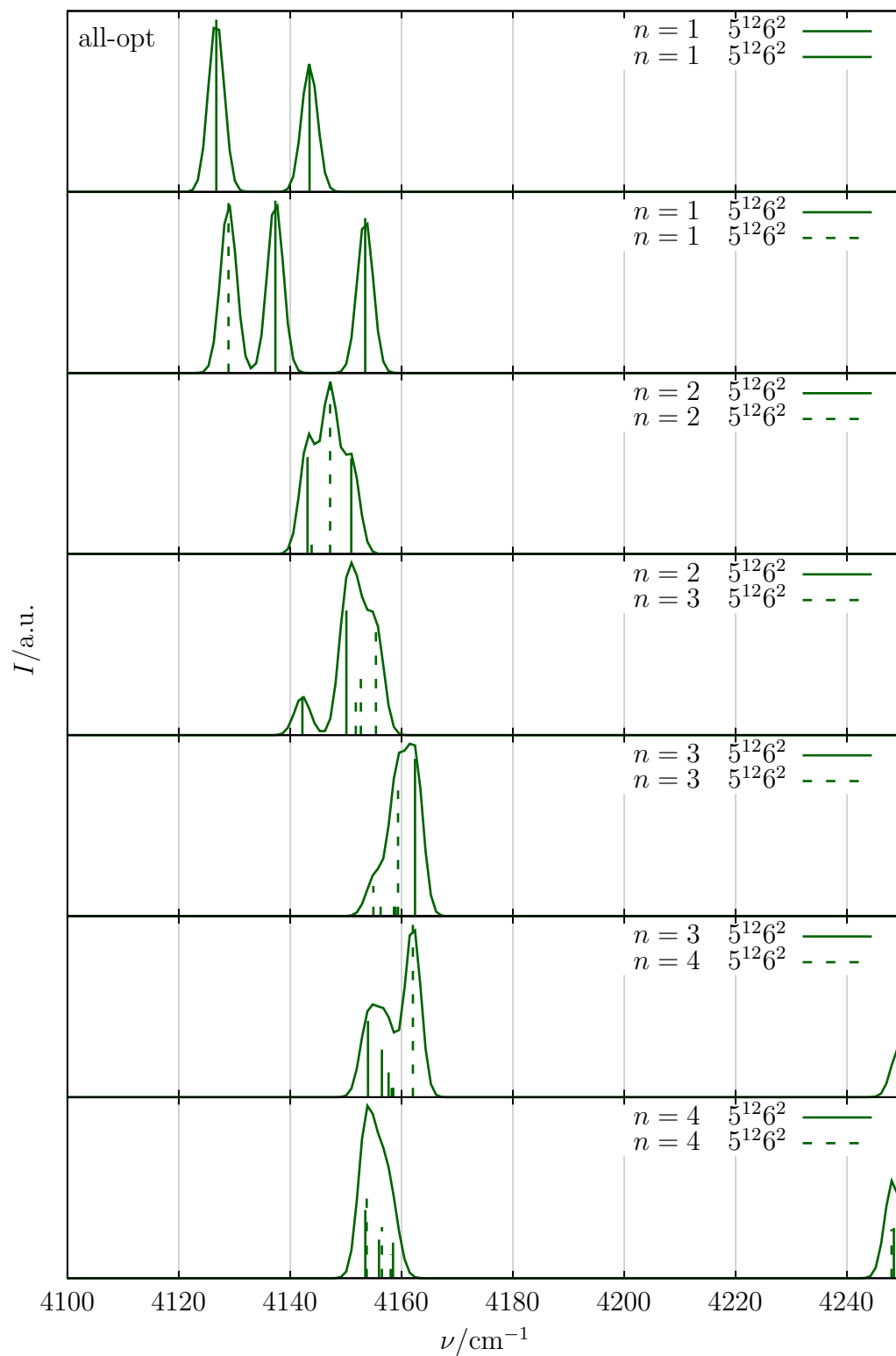
## **B.2. Ramanspektren von Wasserstoffmolekülen in Zweifachclathraten**



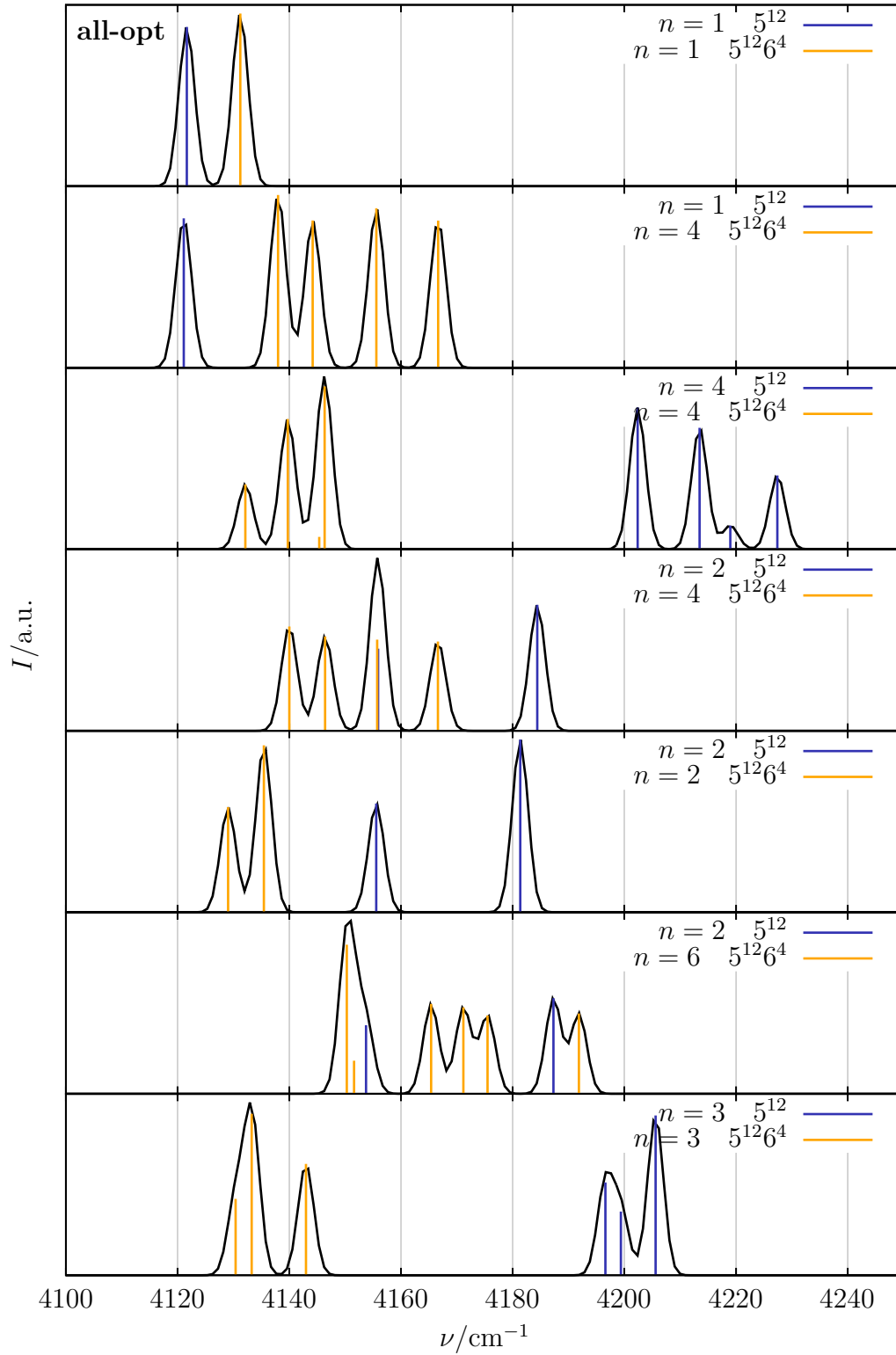
**Abbildung B.9.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstreckschwingung für verschiedene Gastbesetzungen in den  $5^{12}-5^{12}$ -Doppelkäfigen. Wobei alle Atome optimiert wurden.



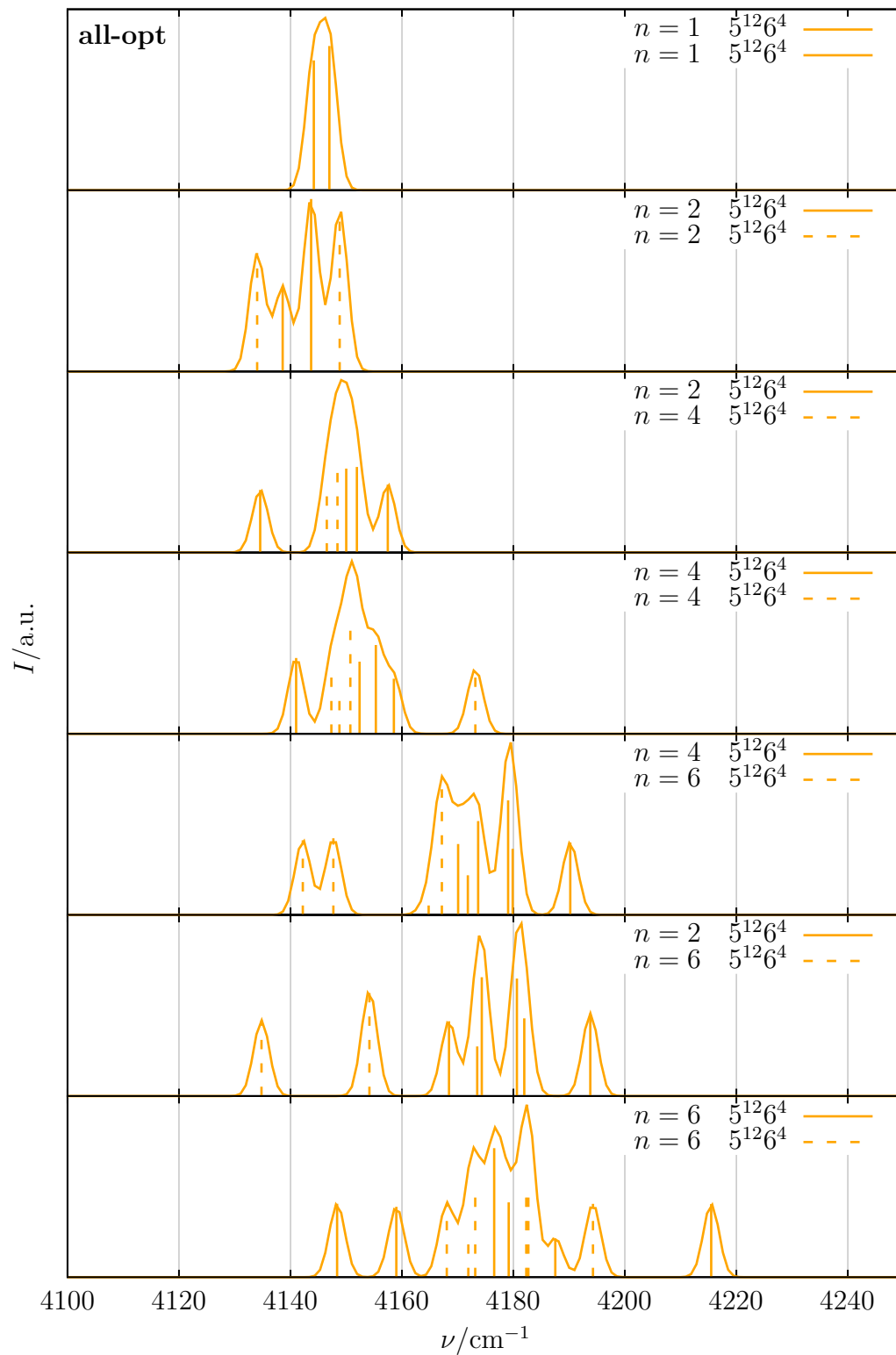
**Abbildung B.10.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstreckschwingung für verschiedene Gastbesetzungen in den  $5^{12}$ - $5^{12}6^2$ -Doppelkäfigen. Wobei alle Atome optimiert wurden.



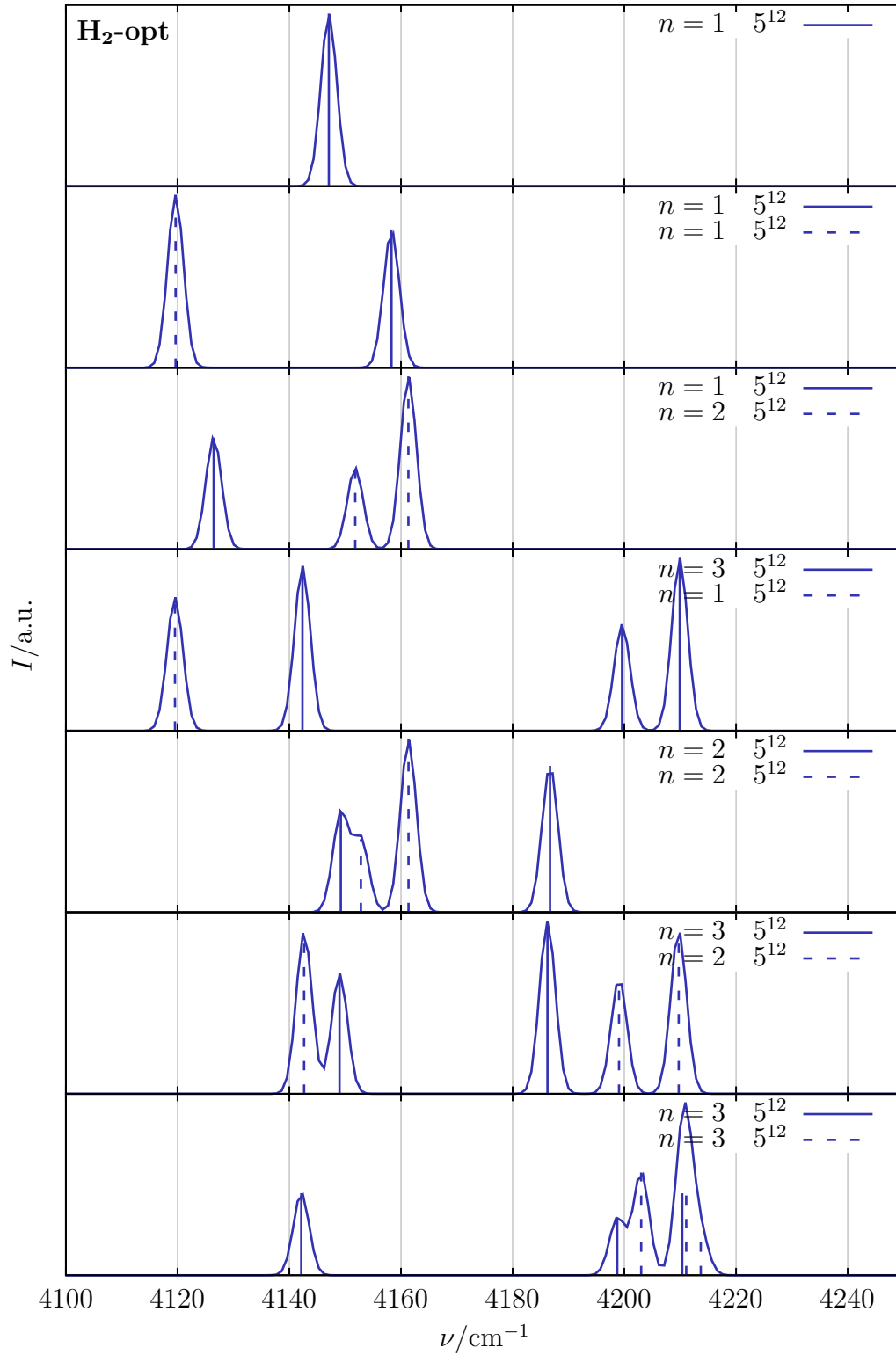
**Abbildung B.11.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstretschwingung für verschiedene Gastbesetzungen in den  $5^{12}$ - $5^{12}$ -Doppelkäfigen. Wobei alle Atome optimiert wurden.



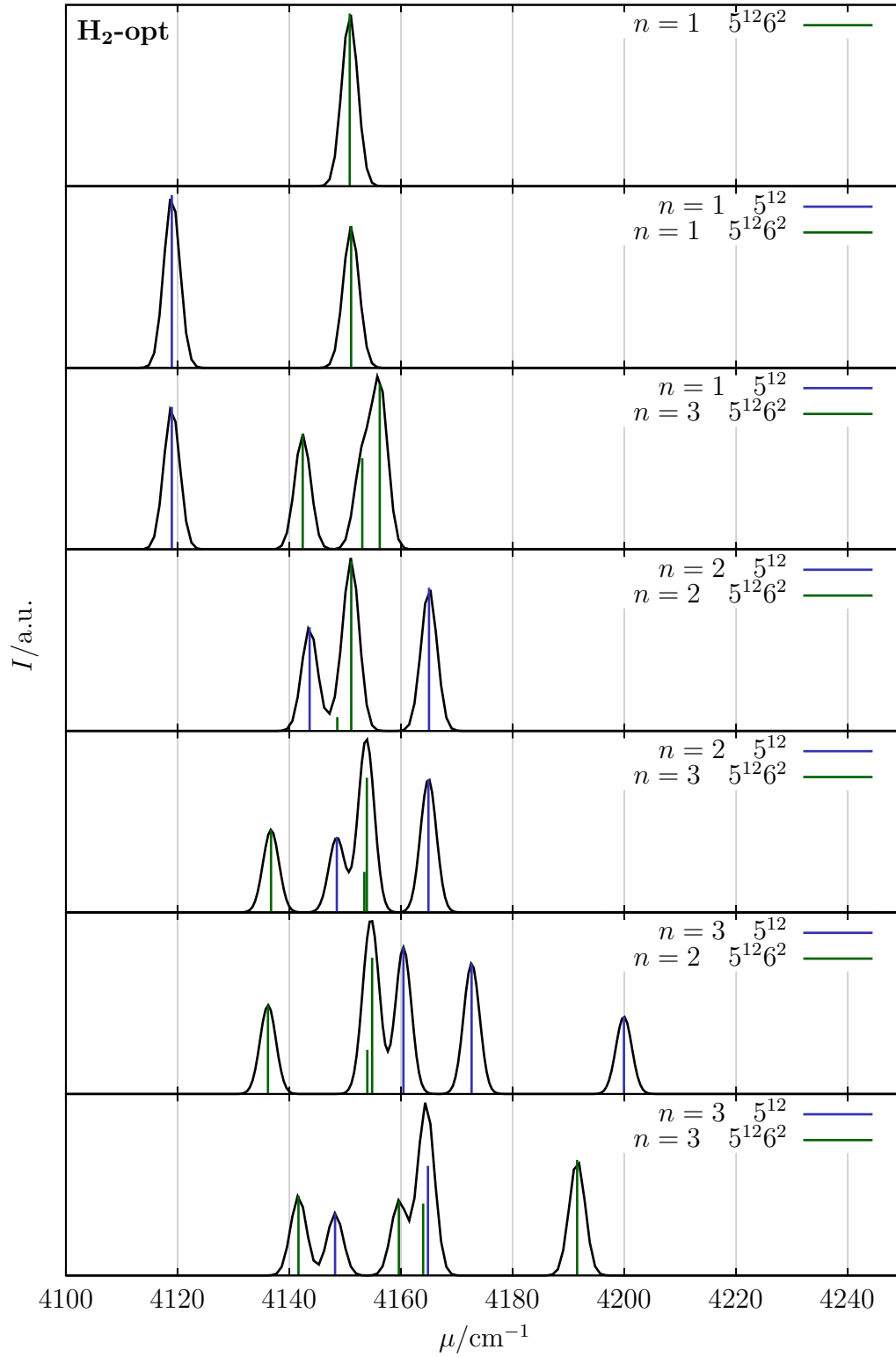
**Abbildung B.12.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstretschwingung für verschiedene Gastbesetzungen in den  $5^{12}-5^{12}6^4$ -Doppelkäfigen. Wobei alle Atome optimiert wurden.



**Abbildung B.13.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstreckschwingung für verschiedene Gastbesetzungen in den  $5^{12}6^4$ - $5^{12}6^4$ -Doppelkäfigen. Wobei alle Atome optimiert wurden.

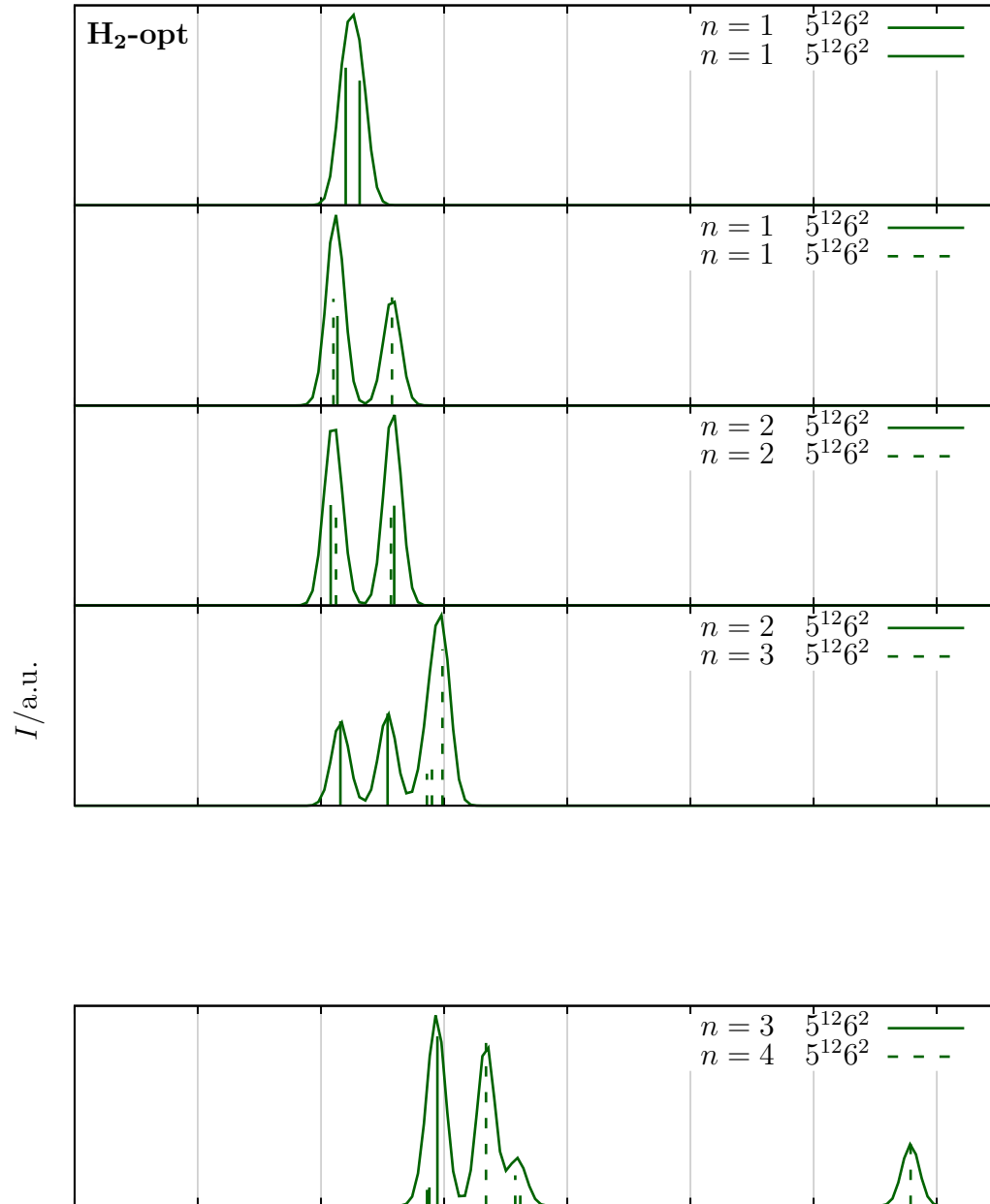


**Abbildung B.14.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstretschwin-  
gung für verschiedene Gastbesetzungen in den  $5^{12}$ - $5^{12}$ -Doppelkäfigen. Wobei nur die Gäste opi-  
miert wurden.

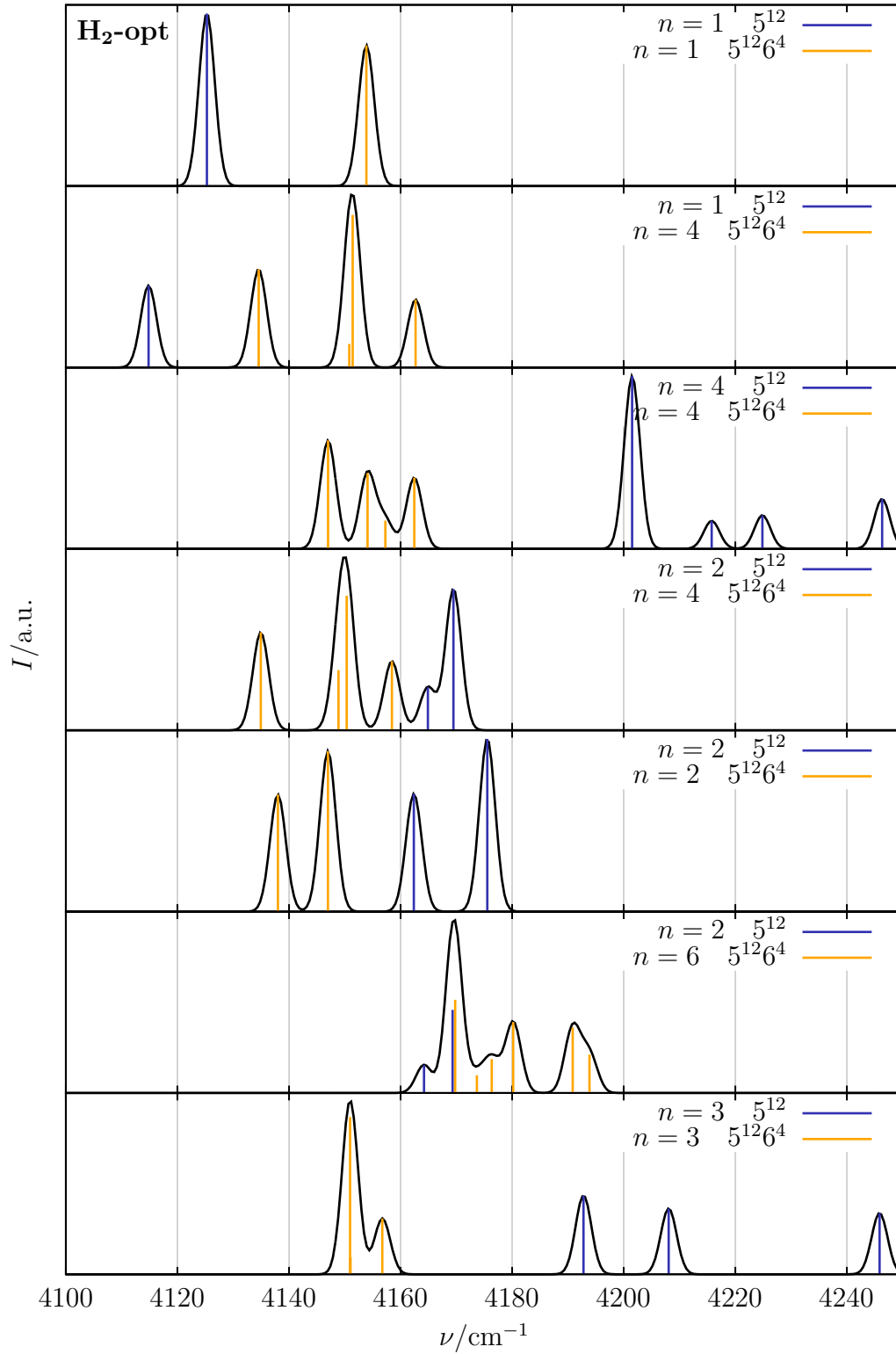


**Abbildung B.15.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstreckschwingung für verschiedene Gastbesetzungen in den 5<sup>12</sup>-5<sup>12</sup>-6<sup>2</sup>-Doppelkäfigen. Wobei nur die Gäste optimiert wurden.

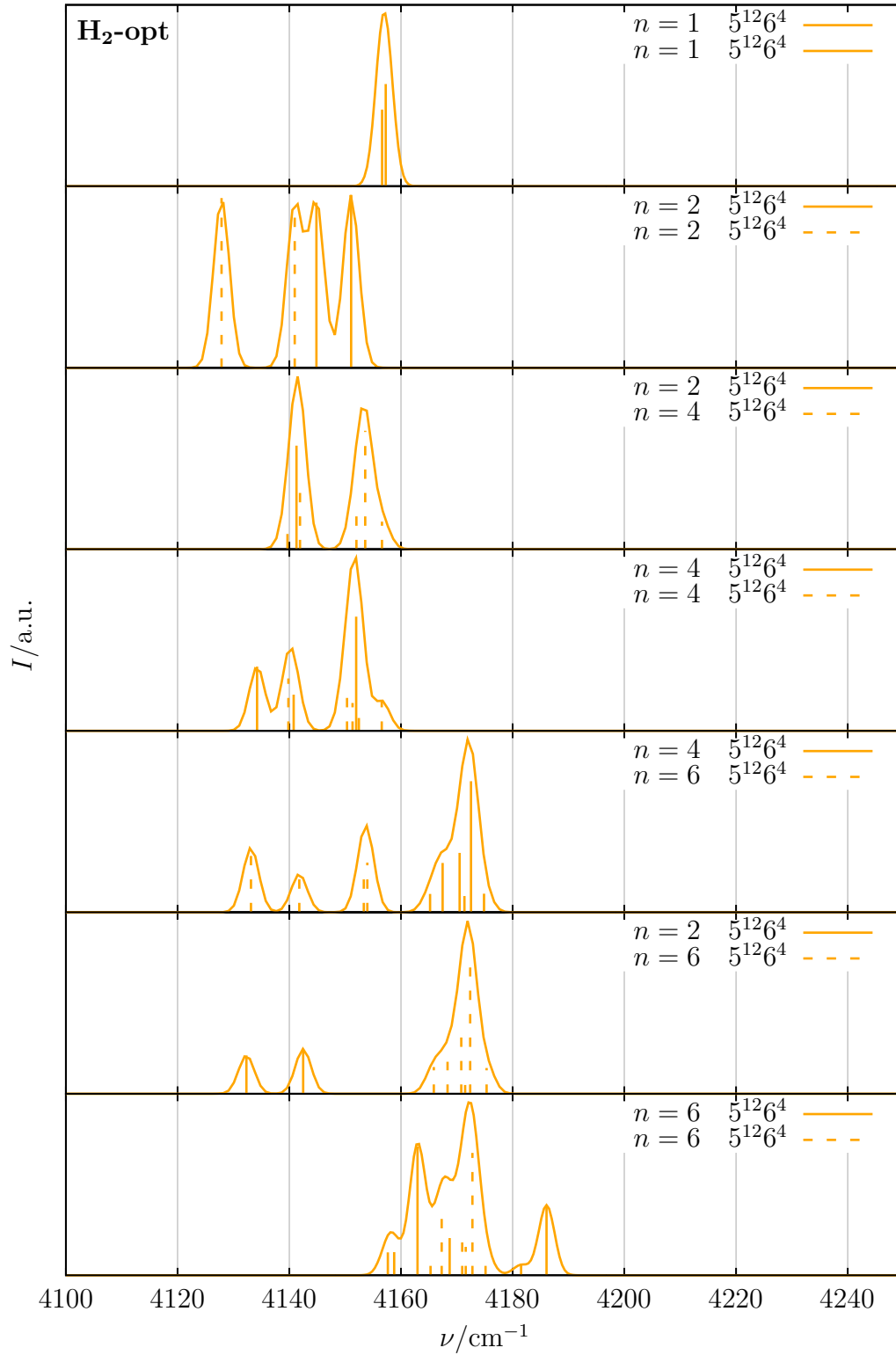




**Abbildung B.16.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstreckschwingung für verschiedene Gastbesetzungen in den 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>-5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>-Doppelkäfigen. Wobei nur die Gäste optimiert wurden.



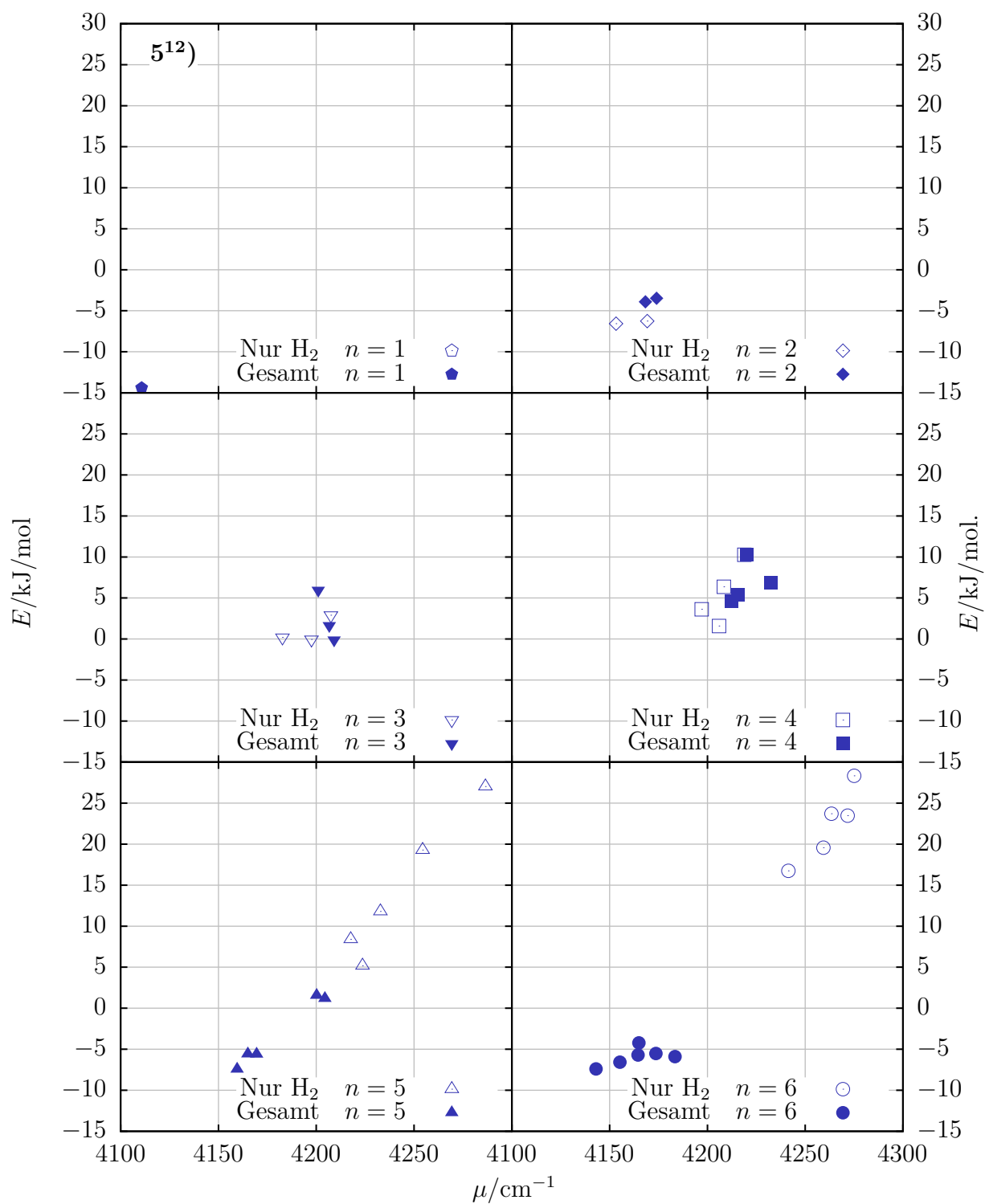
**Abbildung B.17.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstreckschwingung für verschiedene Gastbesetzungen in den  $5^{12}$ - $5^{12}6^4$ -Doppelkäfigen. Wobei nur die Gäste optimiert wurden.



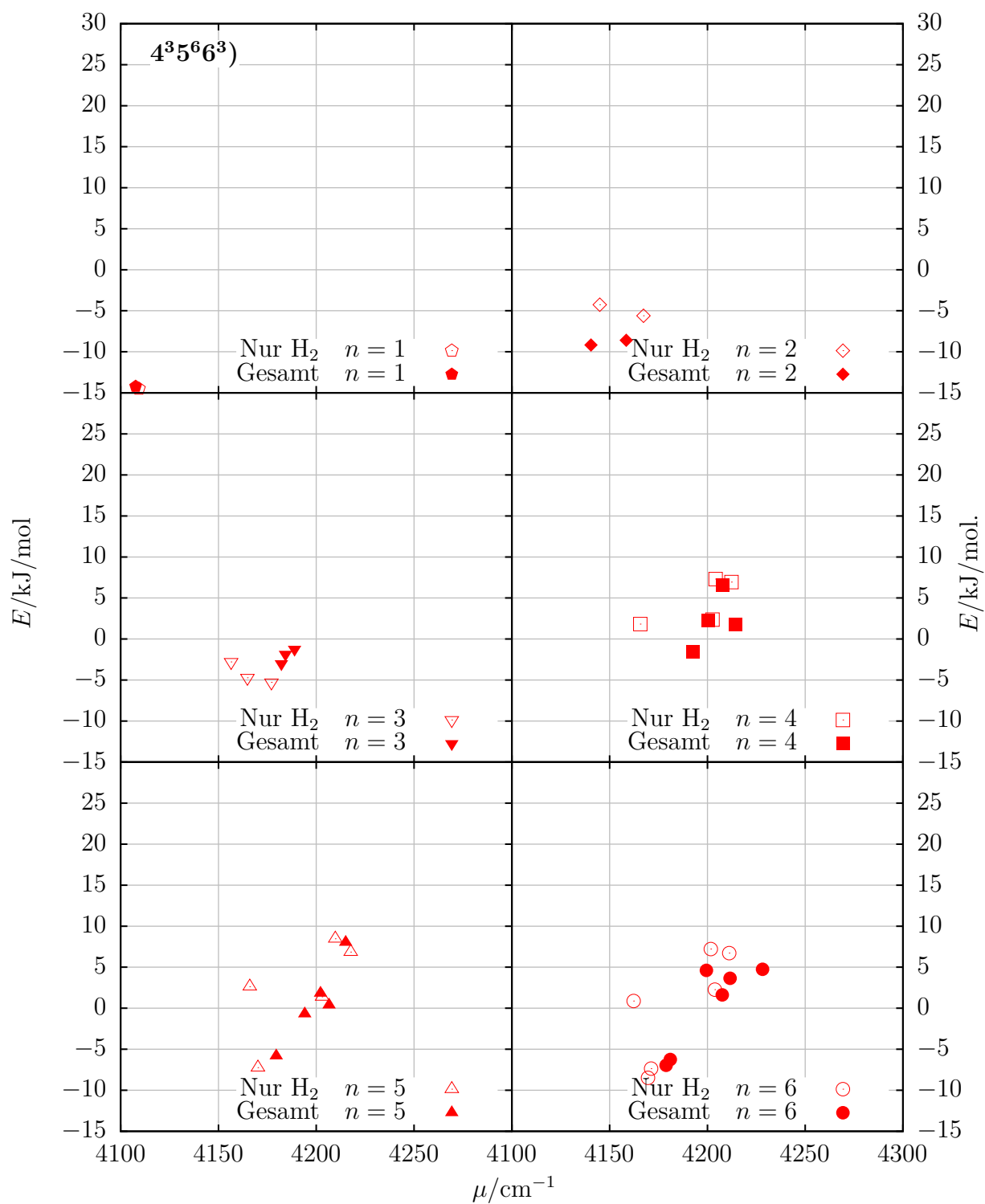
**Abbildung B.18.:** Dargestellt sind die Ramanfrequenzen der Wasserstoffmolekülstreckschwingung für verschiedene Gastbesetzungen in den  $5^{12}6^4$ - $5^{12}6^4$ -Doppelkäfigen. Wobei nur die Gäste optimiert wurden.



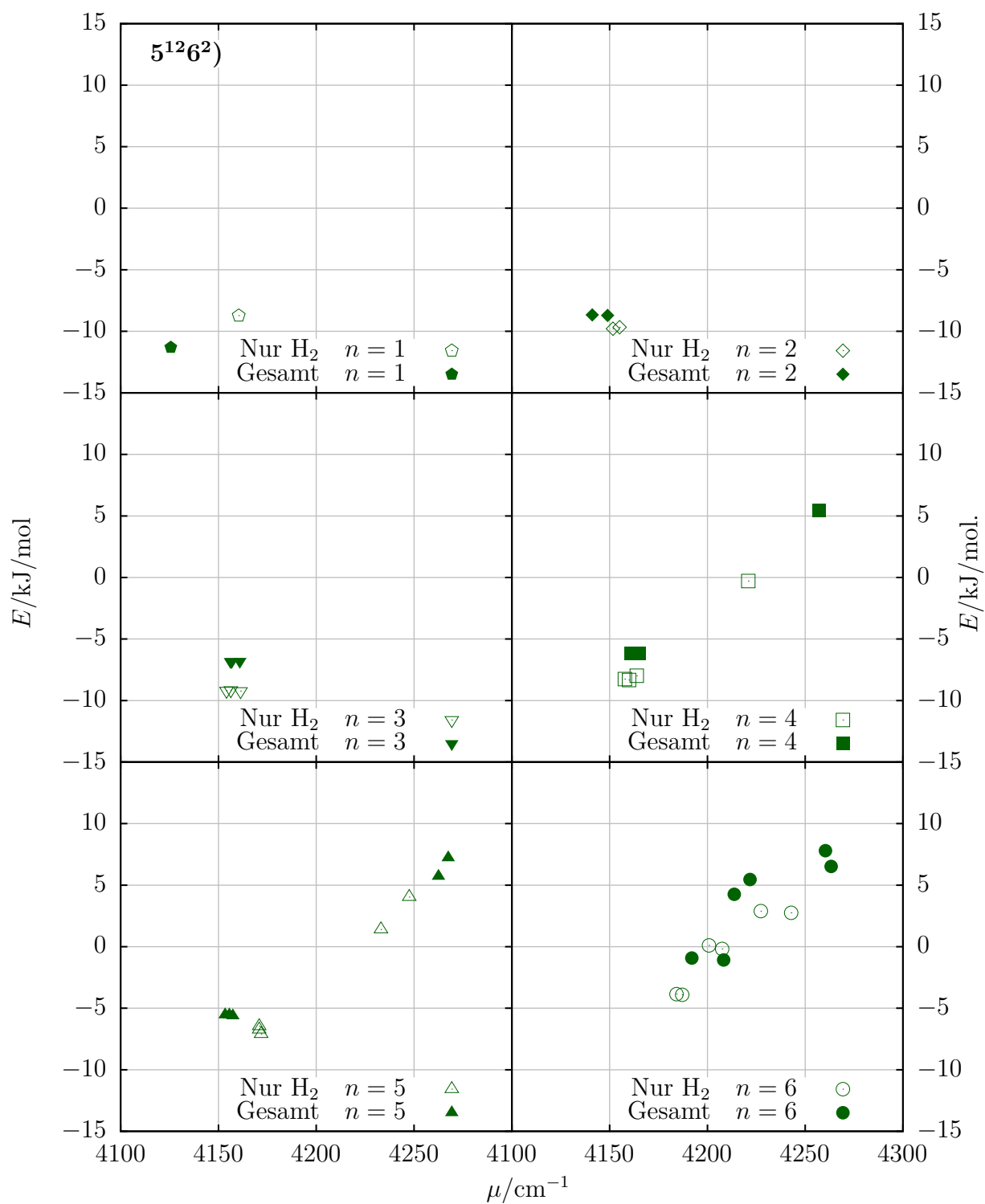
**B.3. H<sub>2</sub>-Streckschwingung als Funktion der  
Wechselwirkungsstärke seiner chemischen  
Umgebung**



**Abbildung B.19.:** Dargestellt sind die Wechselwirkungen jedes einzelnen Wasserstoffmolekül mit seiner chemischen Umgebung im  $5^{12}$ -Käfig als Funktion der Streckschwingungsfrequenz. Die geschlossenen bzw. offenen Symbole stehen für die gesamt optimierten Strukturen bzw. für die Optimierung bei denen nur die Gäste optimiert wurden.

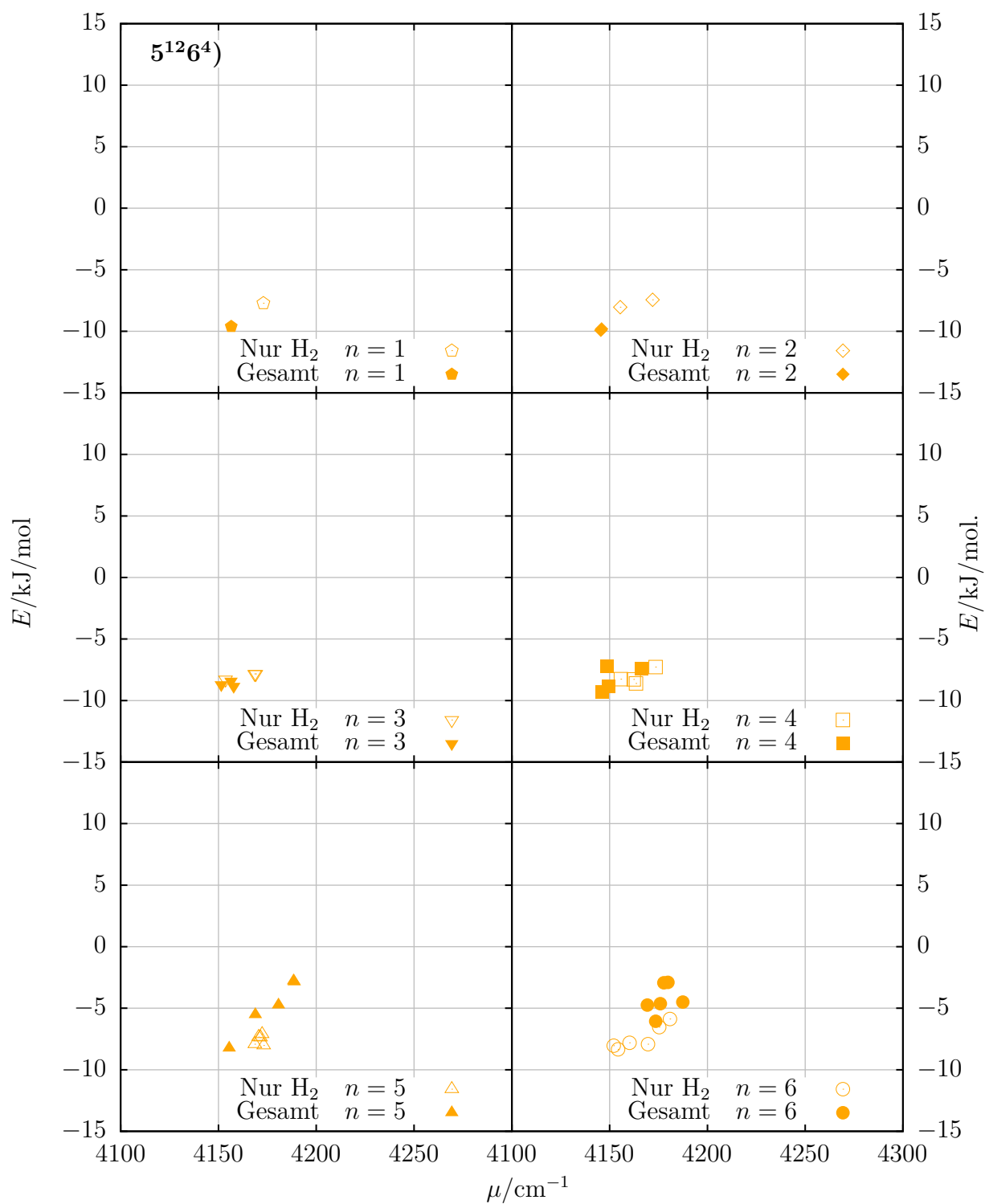


**Abbildung B.20.:** Dargestellt sind die Wechselwirkungen jedes einzelnen Wasserstoffmolekül mit seiner chemischen Umgebung im  $4^35^66^3$ -Käfig als Funktion der Streckschwingungsfrequenz. Die geschlossenen bzw. offenen Symbole stehen für die gesamt optimierten Strukturen bzw. für die Optimierung bei denen nur die Gäste optimiert wurden.



**Abbildung B.21.:** Dargestellt sind die Wechselwirkungen jedes einzelnen Wasserstoffmolekül mit seiner chemischen Umgebung im  $5^{12}6^2$ -Käfig als Funktion der Streckschwingungsfrequenz. Die geschlossenen bzw. offenen Symbole stehen für die gesamt optimierten Strukturen bzw. für die Optimierung bei denen nur die Gäste optimiert wurden.

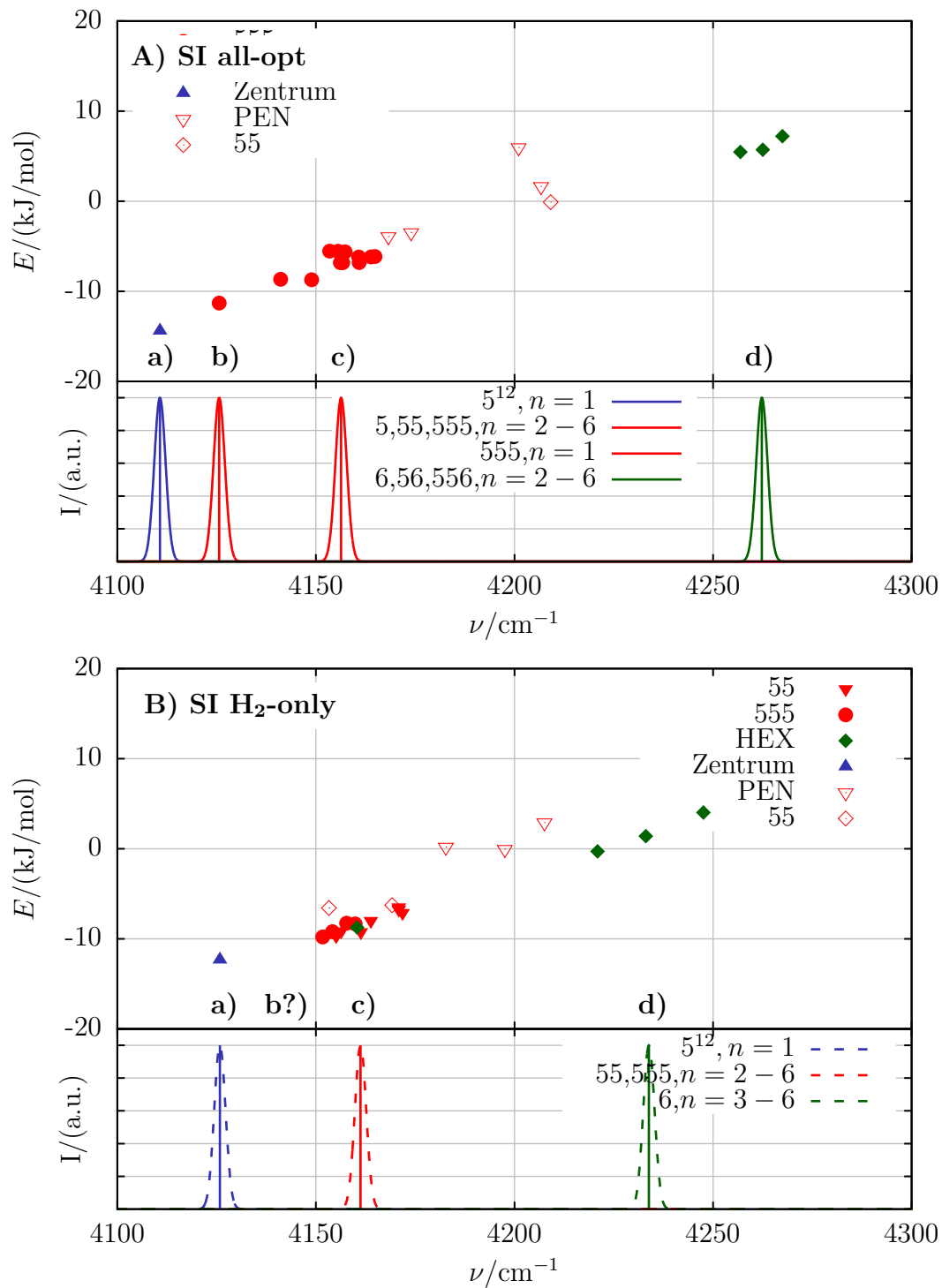




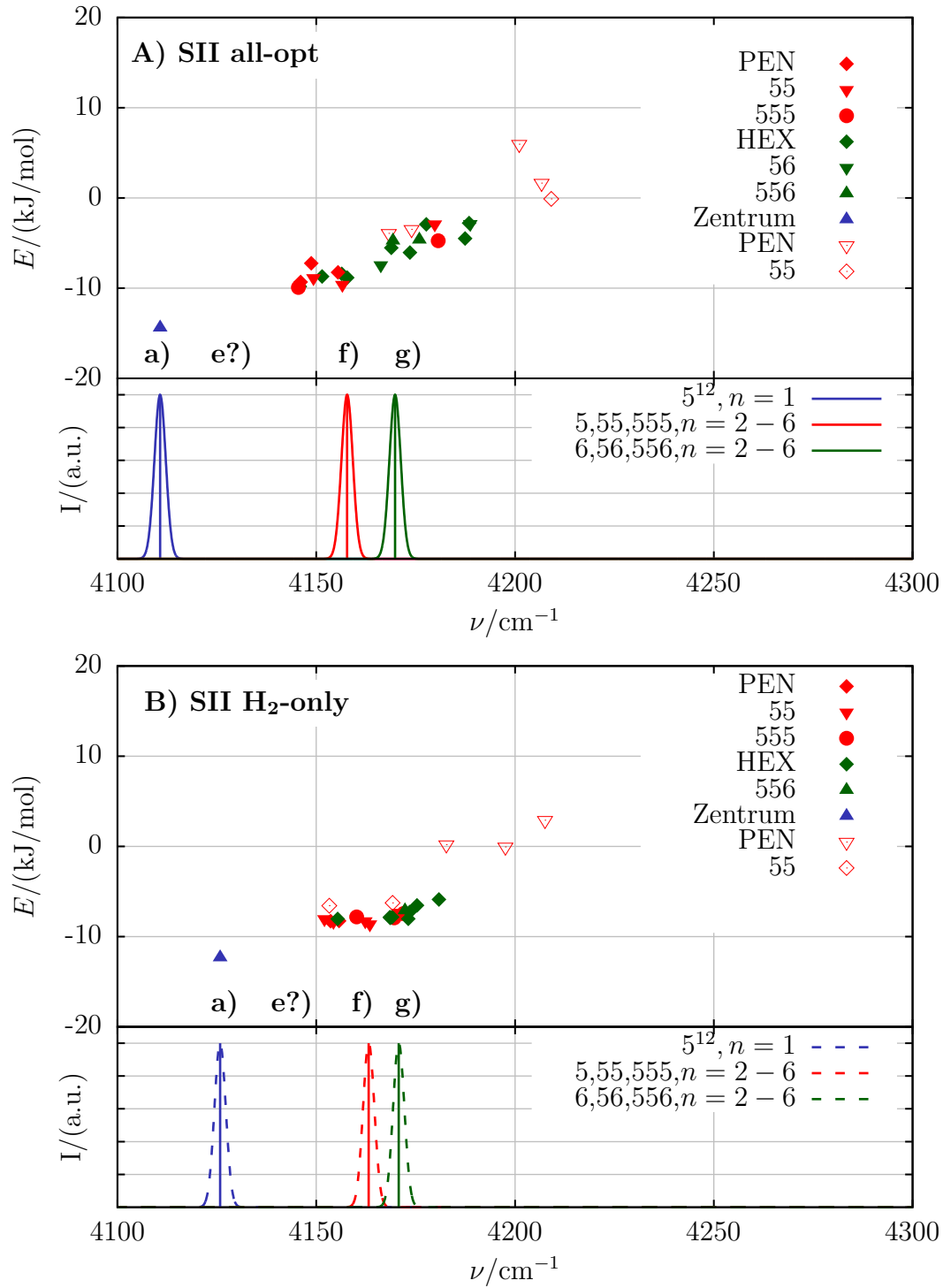
**Abbildung B.22.:** Dargestellt sind die Wechselwirkungen jedes einzelnen Wasserstoffmolekül mit seiner chemischen Umgebung im  $5^{12}6^4$ -Käfig als Funktion der Streckschwingungsfrequenz. Die geschlossenen bzw. offenen Symbole stehen für die gesamt optimierten Strukturen bzw. für die Optimierung bei denen nur die Gäste optimiert wurden.



## **B.4. Streckschwingungen in den Strukturtypen SI und SII**



**Abbildung B.23.:** Vergleich der Optimierungsverfahren für den Strukturtyp SI. Dargestellt ist die Beziehung zwischen Streckschwingungsfrequenz und den zu besetzenden Strukturmotiven mit Wasserstoffmolekülen. Wobei A) für die gesamtoptimierten Strukturen und B) für die Optimierungen steht bei denen nur die Gäste optimiert wurden.



**Abbildung B.24.:** Vergleich der Optimierungsverfahren für den Strukturtyp SII. Dargestellt ist die Beziehung zwischen Streckschwingungsfrequenz und den zu besetzenden Strukturmotiven mit Wasserstoffmolekülen. Wobei A) für die gesamtoptimierten Strukturen und B) für die Optimierungen steht bei denen nur die Gäste optimiert wurden.



## **Anhang C.**

### **H<sub>2</sub>-Tabellenübersicht**

#### **C.1. Monoclatrate**

<sup>512</sup> ALL	Zentrum	Pentagonal	Hexagonal	55-Dach	555-Dach	56-Dach	556-Dach	456-Dach	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\langle \nu \rangle / \text{cm}^{-1}$	Group Freq	$\langle r_{\text{SP} \cdots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{SP} \cdots \text{O}} \rangle / \text{\AA}$	$V_{\text{Käfig}} / \text{\AA}^3$	$E_{\text{Gesamt}} / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{Gesamt}} / n) / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{H}_2\text{-H}_2} / n) / (\text{kJ/mol})$
$n_1$	✓								4110	4110	a	0.169		3.679	145	-14.4	-14.4	0
$n_2$		✓							4168	4171	a,b							
$n_2$		✓							4173		b,a	1.253	2.443	3.668	145	-11.0	-5.49	+2.32
$n_3$		✓							4201		a,b,c							
$n_3$		✓							4206	4206	b,c,a	1.412	2.441	3.732	151	-1.70	-0.57	+4.20
$n_3$				✓					4209		c,b,a							
$n_4$		✓							4212		a,b,c,d							
$n_4$		✓							4215	4220	b,a,c,d	1.498	2.442	3.739	153	+13.8	+3.44	+5.29
$n_4$				✓					4220		c,d,a							
$n_4$				✓					4232		d,c							
$n_5$									4160			3.697		3.658	148	-17.1	-3.41	+0.59
$n_5$									4165									
$n_5$									4170	4180								
$n_5$									4200									
$n_5$									4204									
$n_6$									4143			4.070		3.660	145	-38.2	-6.37	+0.59
$n_6$									4155									
$n_6$									4164	4164								
$n_6$									4165									
$n_6$									4174									
$n_6$									4183									

**Tabelle C.1.:** Übersicht aller berechneten H<sub>2</sub>-Eigenschaften im <sup>512</sup>-Käfig, wobei alle Atome optimiert wurden



$\zeta^2$ ONLY	Zentrum	Pentagonal	Hexagonal	55-Dach	555-Dach	56-Dach	556-Dach	456-Dach	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\langle \nu \rangle / \text{cm}^{-1}$	Group Freq	$\langle r^{\text{SP} \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r^{\text{H}_2 \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r^{\text{SP} \dots \text{O}} \rangle / \text{\AA}$	$V_{\text{Käfig}} / \text{\AA}^3$	$E_{\text{Gesamt}} / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{Gesamt}} / n) / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{H}_2 \cdot \text{H}_2} / n) / (\text{kJ/mol})$
$n_1$	✓								4126	4110	a	0.706		3.893	167	-12.3	-12.3	0
$n_2^*$				✓					4153	4171	a,b							
$n_2^*$				✓					4169		b,a	1.300	2.593	3.893	167	-15.0	-7.50	+1.15
$n_3$		✓							4183	4206	a,b,c							
$n_3$		✓							4198		b,c	1.468	2.512	3.893	167	-4.33	-1.44	+2.98
$n_3$		✓							4208		c,b							
$n_4$		✓							4197	4220	a,b,c,d							
$n_4$		✓							4206		b,c,d,a							
$n_4$		✓							4208		c,d,a,b	1.528	2.490	3.893	167	-9.47	+2.36	+4.76
$n_4$				✓					4219		d,a,b							
$n_5$									4160	4180								
$n_5$									4165									
$n_5$									4170			1.649				+46.6	+9.33	+6.94
$n_5$									4200									
$n_5$									4204									
$n_6$									4143	4164								
$n_6$									4155									
$n_6$									4164			1.717				+103	+17.1	+10.1
$n_6$									4165									
$n_6$									4174									
$n_6$									4183									

Tabelle C.2.: Übersicht aller berechneten  $\text{H}_2$ -Eigenschaften im  $5^{12}$ -Käfig, wobei nur die  $\text{H}_2$ -Moleküle optimiert wurden

$4^3\text{J}_{12}6^3\text{ ALL}$	Zentrum	Pentagonal	Hexagonal	55-Dach	555-Dach	56-Dach	556-Dach	456-Dach	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\langle \nu \rangle / \text{cm}^{-1}$	Group Freq	$\langle r_{\text{SP} \cdots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{SP} \cdots \text{O}} \rangle / \text{\AA}$	$V_{\text{Käfig}} / \text{\AA}^3$	$E_{\text{Gesamt}} / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{Gesamt}} / n) / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{H}_2 \cdot \text{H}_2} / n) / (\text{kJ/mol})$
$n_1$	✓								4108	4108		0.537		3.727	147	-14.2	-14.2	0
$n_2$				✓					4140	4149	a,b	1.271	2.532	3.726	147	-20.2	-10.1	+1.61
$n_2$				✓	✓				4158		b,a							
$n_3$				✓					4182	4185	a,b	1.440	2.490	3.756	151	-13.8	-4.59	+3.52
$n_3$							✓	✓	4184		b,c,a							
$n_3$									4189		c,b,a							
$n_4$				✓					4193		a,d							
$n_4$							✓		4200	4204	b,d,a	1.556	2.533	3.783	153	-0.52	-0.13	+3.81
$n_4$		✓							4207		c,d,b							
$n_4$		✓							4215		d,c							
$n_5^*$			✓						4178	4200	a			3.779	153	-6.18	-1.24	+3.22
$n_5$				✓					4194		b,c,d,e							
$n_5$		✓							4202	4200	c,d,e,b	2.240						
$n_5$						✓			4207		d,c,e							
$n_5$			✓						4215		e,d,c,b							
$n_6^*$			✓						4179		a							
$n_6^*$		✓							4181		b							
$n_6$					✓				4199	4201	c,d,e,f	2.613		3.753	150	-8.78	-1.46	+2.88
$n_6$		✓							4208		d,e,f,c							
$n_6$						✓			4212		e,f,c							
$n_6$							✓	✓	4228		f,d							

**Tabelle C.3.:** Übersicht aller berechneten H<sub>2</sub>-Eigenschaften im  $4^3\text{J}_{12}6^3$ -Käfig, wobei alle Atome optimiert wurden

$4^3 5^{12} 6^3$ ONLY	Zentrum	Pentagonal	Hexagonal	55-Dach	555-Dach	56-Dach	556-Dach	456-Dach	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\langle \nu \rangle / \text{cm}^{-1}$	Group Freq	$\langle r_{\text{SP} \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{H}_2 \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{SP} \dots \text{O}} \rangle / \text{\AA}$	$V_{\text{Käfig}} / \text{\AA}^3$	$E_{\text{Gesamt}} / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{Gesamt}} / n) / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{H}_2 \cdot \text{H}_2} / n) / (\text{kJ/mol})$
$n_1$	✓								4109	4110		0.614		3.800	149	-14.5	-14.5	0
$n_2$		✓							4145	4171	a	1.279	2.491	3.800	149	-13.7	-6.87	+1.96
$n_2$							✓		4167		b							
$n_3$		✓	✓						4157	4206	a,b,c	1.510	2.614	3.800	149	-17.3	-5.78	+1.67
$n_3$		✓	✓						4165		b,c,a							
$n_3$		✓	✓						4177		c,a,b							
$n_4$		✓	✓						4166	4220	a	1.542	2.514	3.800	149	+5.70	+1.43	+4.83
$n_4$		✓	✓						4203		b,a,c							
$n_4$							✓		4204		c,b,a							
$n_4$							✓		4212		d							
$n_5$		✓	✓						4166	4180	a	2.180		3.800	149	-0.52	-0.10	+3.86
$n_5^*$		✓	✓						4170		b							
$n_5$		✓	✓						4203		c,a,e							
$n_5$				✓					4210		d,c							
$n_5$				✓					4218		e,d							
$n_6$		✓	✓						4162	4164	a,f	2.574		3.800	149	-10.1	-1.69	+3.22
$n_6^*$		✓	✓						4170		b							
$n_6^*$		✓	✓						4171		c							
$n_6$				✓					4202		d,c							
$n_6$		✓	✓						4204		e,d,f,a							
$n_6$							✓		4428		f,e,a							

Tabelle C.4.: Übersicht aller berechneten  $\text{H}_2$ -Eigenschaften im  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig, wobei nur die  $\text{H}_2$ -Moleküle optimiert wurden

<sup>512</sup> 6 <sup>2</sup> ALL	Zentrum	Pentagonal	Hexagonal	55-Dach	555-Dach	56-Dach	556-Dach	456-Dach	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\langle \nu \rangle / \text{cm}^{-1}$	Group Freq	$\langle r_{\text{SP} \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{H}_2 \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{SP} \dots \text{O}} \rangle / \text{\AA}$	$V_{\text{K\ddot{a}hg}} / \text{\AA}^3$	$E_{\text{Gesamt}} / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{Gesamt}} / n) / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{H}_2 \cdot \text{H}_2} / n) / (\text{kJ/mol})$
$n_1$					✓				4126	4126		0.961		4.003	201	-11.3	-11.3	0
$n_2$					✓				4141	4145	a,b	1.382	2.657	4.012	201	-18.8	-9.41	+0.89
$n_2$					✓				4149		b,a							
$n_3$					✓				4156		a,b							
$n_3$					✓				4157	4158	b,c,a	1.518	2.663	4.027	203	-23.4	-7.81	+1.48
$n_3$					✓				4161		c,b,a							
$n_4$					✓				4161		a,b,c							
$n_4$					✓				4164	4187	b,c,a	1.663	2.675	4.051	206	-17.0	-4.24	+1.78
$n_4$					✓				4165		c,b							
$n_4$			✓						4257		d							
$n_5$					✓				4153		a	1.813	2.733	4.070	208	-10.2	-2.03	+2.27
$n_5$					✓				4156		b							
$n_5$					✓				4157	4199	c							
$n_5$			✓						4263		d							
$n_5$			✓						4267		e							
$n_6$			✓						4192		a							
$n_6$				✓					4208		b							
$n_6$				✓					4214	4227	c,d	1.834	2.583	4.112	213	+9.24	+1.54	+3.36
$n_6$				✓					4222		d,c							
$n_6$			✓						4260		e,f							
$n_6$			✓						4263		f,e							

**Tabelle C.5.:** Übersicht aller berechneten H<sub>2</sub>-Eigenschaften im <sup>512</sup>6<sup>2</sup>-Käfig, wobei alle Atome optimiert wurden

$5_{12}6^2$ ONLY	Zentrum	Pentagonal	Hexagonal	55-Dach	555-Dach	56-Dach	556-Dach	456-Dach	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\langle \nu \rangle / \text{cm}^{-1}$	Group Freq	$\langle r_{\text{SP} \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{H}_2 \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{SP} \dots \text{O}} \rangle / \text{\AA}$	$V_{\text{K\u00e4fig}} / \text{\AA}^3$	$E_{\text{Gesamt}} / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{Gesamt}} / n) / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{H}_2\text{-H}_2} / n) / (\text{kJ/mol})$
$n_1$			✓						4160	4110		0.895		4.239	229	-8.73	-8.73	0
$n_2$				✓					4153	4171	a,b	1.531	2.890	4.239	229	-19.7	-9.84	+0.20
$n_2$									4155		b,a							
$n_3$				✓					4154		a,b							
$n_3$			✓						4156	4206	b,c,a	1.648	2.852	4.239	229	-28.1	-9.36	+0.39
$n_3$			✓						4161		c,b,a							
$n_4$				✓					4158		a,b,c							
$n_4$				✓					4160	4220	b,c	1.715	2.782	4.239	229	-26.3	-6.57	+0.79
$n_4$			✓						4164		c,a,b							
$n_4$		✓							4221		d							
$n_5$			✓						4171		a,b,c							
$n_5$			✓						4172		b,a,c							
$n_5$			✓						4172	4180	c,a,b	1.871	2.831	4.239	229	-18.8	-3.77	+1.37
$n_5$		✓							4233		d							
$n_5$		✓							4248		e							
$n_6$				✓					4184		a,b							
$n_6$				✓					4187		b,c							
$n_6$			✓						4201	4164	c,d	1.884	2.665	4.239	229	-10.6	-1.77	+2.14
$n_6$			✓						4208		d,c							
$n_6$		✓							4227		e							
$n_6$		✓							4243		f							

**Tabelle C.6.:** Übersicht aller berechneten  $\text{H}_2$ -Eigenschaften im  $4^35^66^3$ -Käfig, wobei nur die  $\text{H}_2$ -Moleküle optimiert wurden

<sup>512</sup> 6 <sup>4</sup> ALL	Zentrum	Pentagonal	Hexagonal	55-Dach	555-Dach	56-Dach	556-Dach	456-Dach	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\langle \nu \rangle / \text{cm}^{-1}$	Group Freq	$\langle r_{\text{SP} \cdots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{SP} \cdots \text{O}} \rangle / \text{\AA}$	$V_{\text{Käfig}} / \text{\AA}^3$	$E_{\text{Gesamt}} / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{Gesamt}} / n) / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{H}_2\text{-H}_2} / n) / (\text{kJ/mol})$
$n_1$				✓					4157	4157		1.325		4.374	273	-9.61	-9.61	0
$n_2$									4146	4146	a							
$n_2$			✓						4146		b		2.948	4.376	273	-19.3	-9.77	-0.15
$n_3$			✓						4151	4155	a,b,c							
$n_3$			✓						4156		b,c,a	1.668	2.851	4.379	273	-27.0	-8.72	+0.29
$n_3$			✓						4158		c,a,b							
$n_4$		✓							4146		a,e							
$n_4$	✓								4149	4153	b,c,d		2.825	4.388	274	-34.9	-8.31	+0.41
$n_4$				✓					4149		c,a	1.735						
$n_4$						✓			4166		d,b,c							
$n_5$	✓								4155		a							
$n_5$			✓						4169		b							
$n_5$				✓					4189	4176	c,e	1.883	2.746	4.404	275	-35.2	-5.72	+1.33
$n_5$						✓			4181		e,f							
$n_5$			✓						4188		f,e							
$n_6$					✓				4169		a,d,e							
$n_6$			✓						4174		b,d,e,a							
$n_6$			✓						4176	4177	c,b,e,a	1.934	2.729	4.418	279	-37.9	-5.02	+1.29
$n_6$					✓				4178		d,e,a,b,c							
$n_6$				✓					4180		e,d							
$n_6$			✓						4187		f,c							

**Tabelle C.7.:** Übersicht aller berechneten H<sub>2</sub>-Eigenschaften im <sup>512</sup>6<sup>4</sup>-Käfig, wobei alle Atome optimiert wurden

$5^{12}6^4$ ONLY	Zentrum	Pentagonal	Hexagonal	55-Dach	555-Dach	56-Dach	556-Dach	456-Dach	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\langle \nu \rangle / \text{cm}^{-1}$	Group Freq	$\langle r_{\text{SP} \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{H}_2 \dots \text{H}_2} \rangle / \text{\AA}$	$\langle r_{\text{SP} \dots \text{O}} \rangle / \text{\AA}$	$V_{\text{Käfig}} / \text{\AA}^3$	$E_{\text{Gesamt}} / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{Gesamt}} / n) / (\text{kJ/mol})$	$(E_{\text{H}_2\text{-H}_2} / n) / (\text{kJ/mol})$
$n_1$			✓	✓					4173	4173		1.982		4.806	349	-7.72	-7.72	0
$n_2$					✓				4155	4164	a							
$n_2$			✓						4172		b		3.899	4.806	349	-15.2	-7.62	-0.12
$n_3$		✓							4154	4164	a							
$n_3$			✓						4169		b,c	2.024	3.405	4.806	349	-23.0	-7.66	-0.29
$n_3$			✓						4169		c,b							
$n_4$		✓							4156		a							
$n_4$				✓					4162	4164	b,c	2.055	3.261	4.806	349	-30.9	-7.72	-0.33
$n_4$				✓					4163		c,a							
$n_4$									4173		d							
$n_5$			✓						4169	4171	a,b							
$n_5$				✓					4171		b,a,e							
$n_5$				✓					4172	4171	c,a,d	2.135	3.126	4.806	349	-35.7	-7.14	-0.38
$n_5$						✓			4172		d,e,b,c							
$n_5$			✓						4173		e,b,c,d							
$n_6$			✓	✓					4152	4165	a							
$n_6$			✓						4154		b							
$n_6$					✓				4160		c	2.173	3.083	4.806	349	-42.4	-7.07	-0.27
$n_6$					✓				4170		d							
$n_6$									4175		e							
$n_6$			✓						4181		f							

**Tabelle C.8.:** Übersicht aller berechneten  $\text{H}_2$ -Eigenschaften im  $5^{12}6^4$ -Käfig, wobei nur die  $\text{H}_2$ -Moleküle optimiert wurden

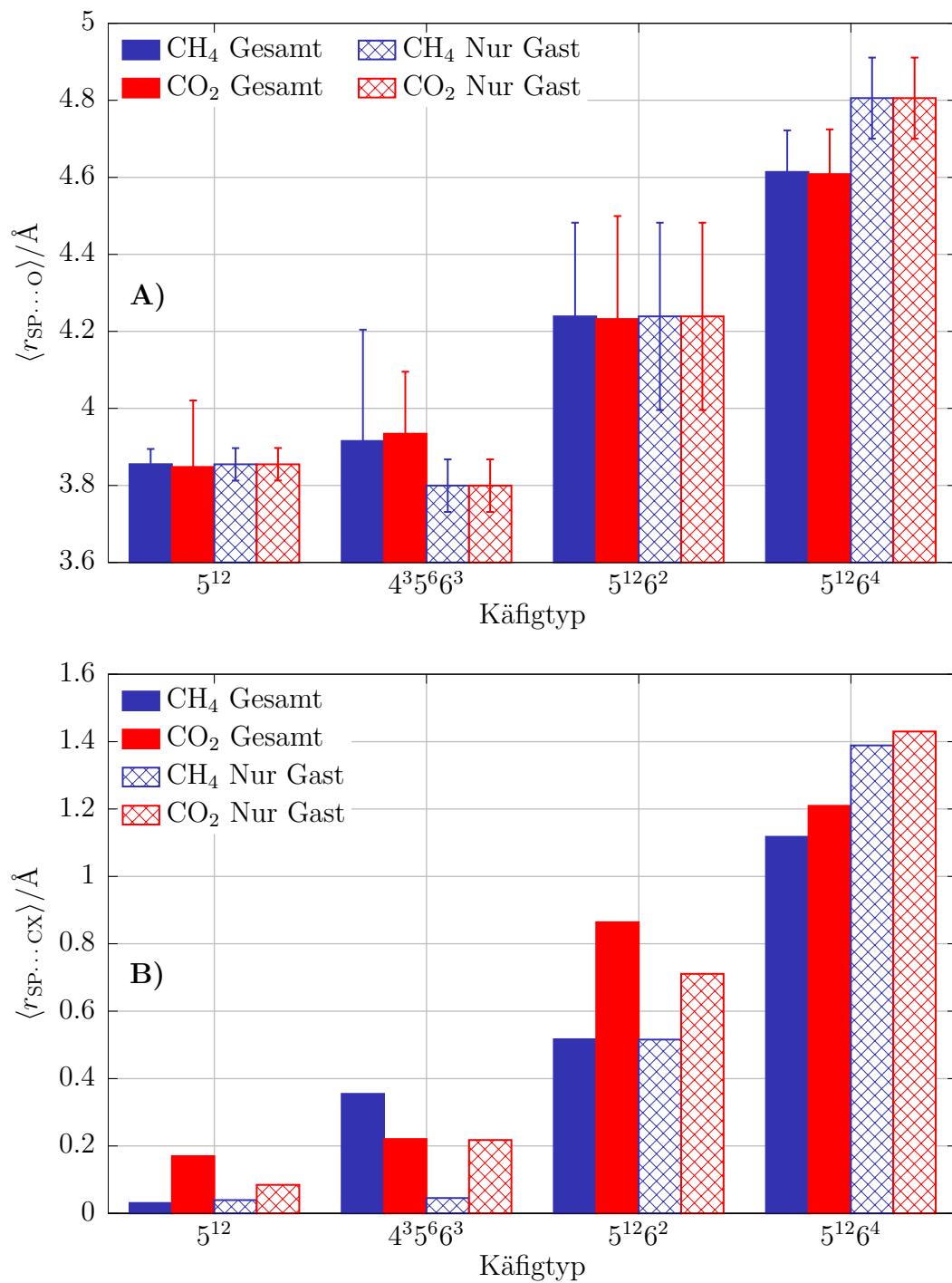




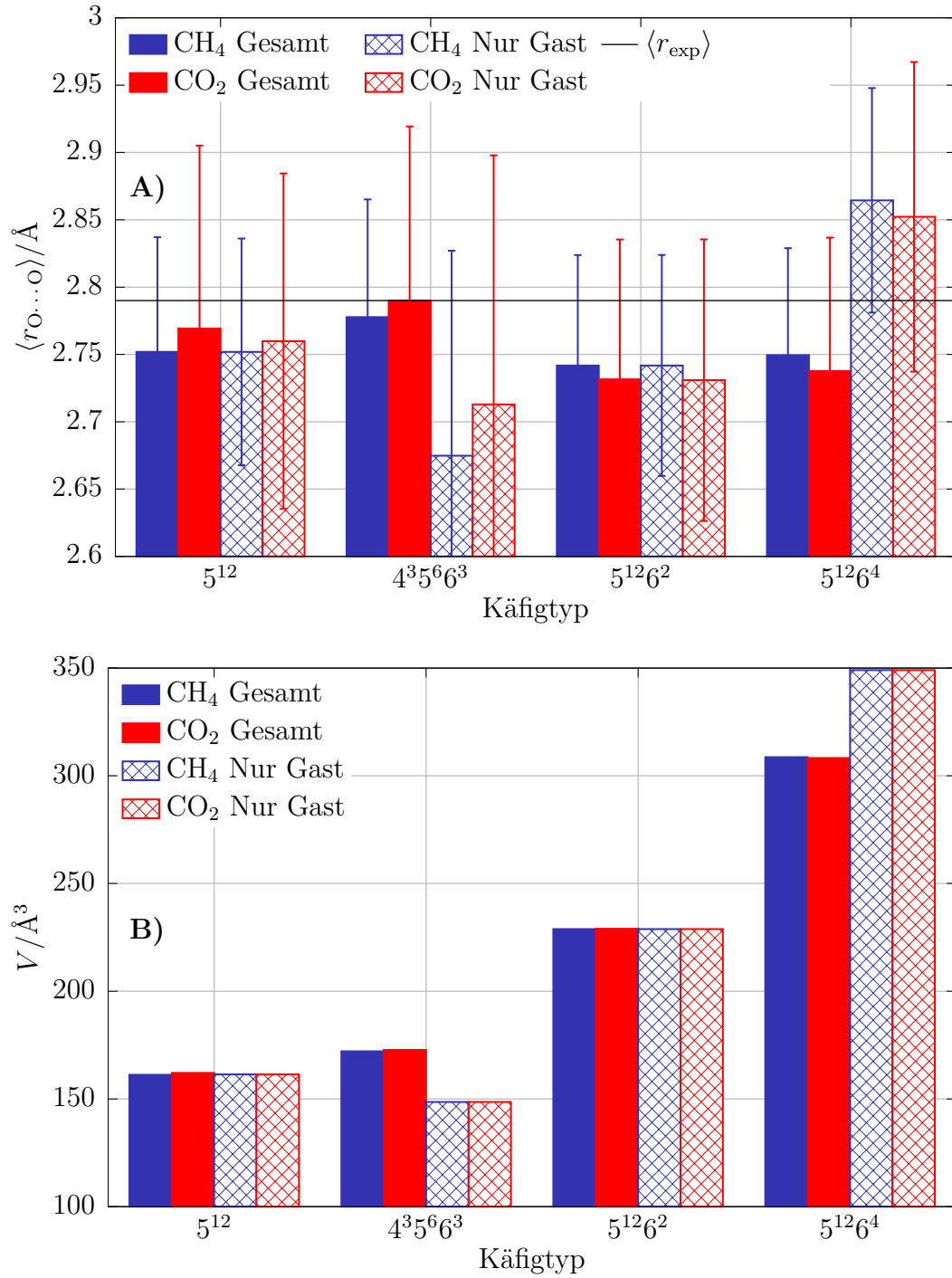
## **Anhang D.**

# **Methan- und Kohlenstoffdioxid-Monoclatrate**

### **D.1. Käfig- und Gasteigenschaften von Methan und Kohlenstoffdioxid**

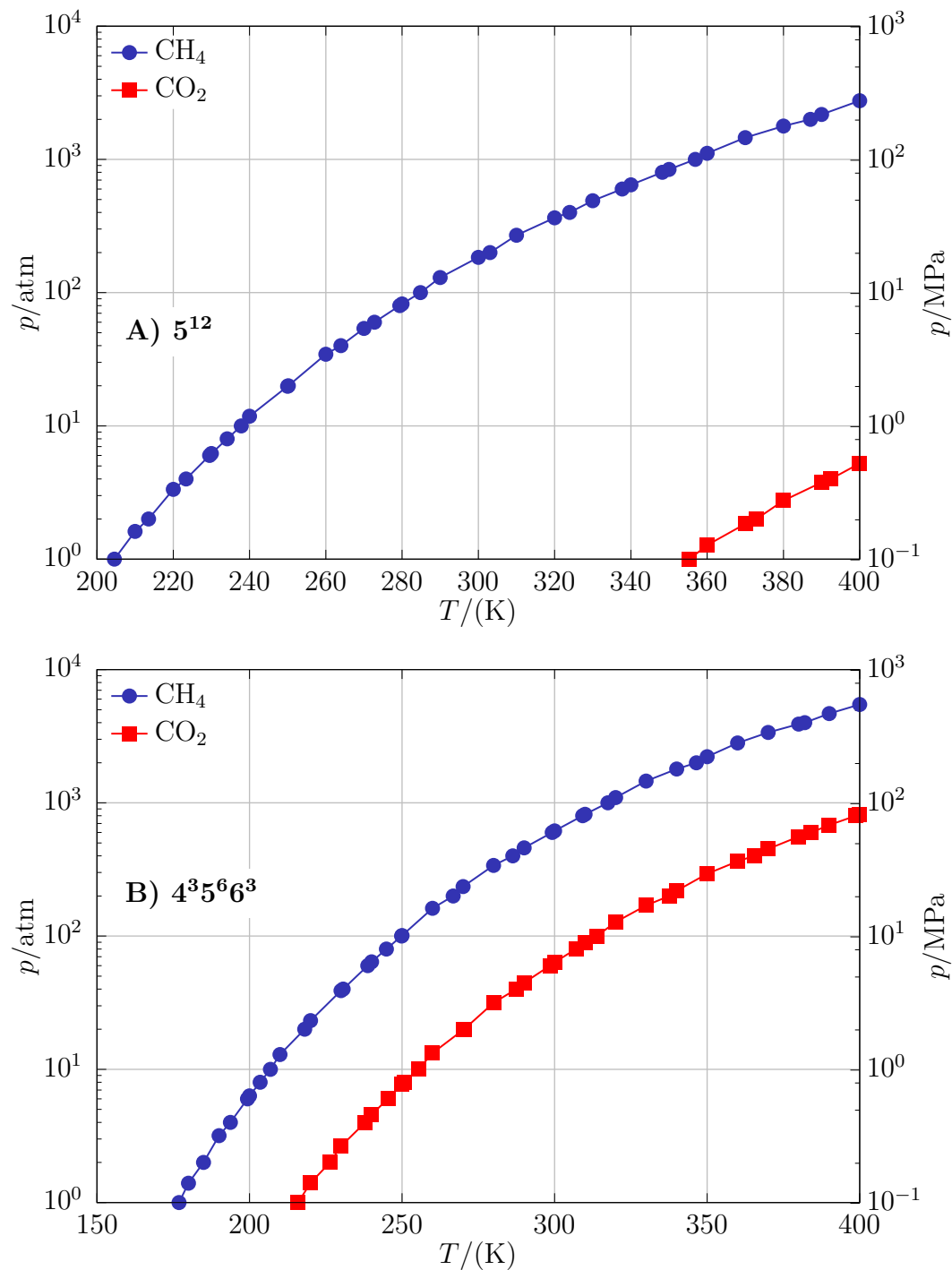


**Abbildung D.1.:** In A) sind die berechneten Kavitätsradien und in B) sind die bestimmten Käfigschwerpunkt-Gastabstände aufgetragen. Wobei die gefüllten Flächen das Optimierungsverfahren wiedergeben bei denen alle Atome optimiert wurden und die schraffierten Flächen bei denen nur der Gast optimiert wurde.

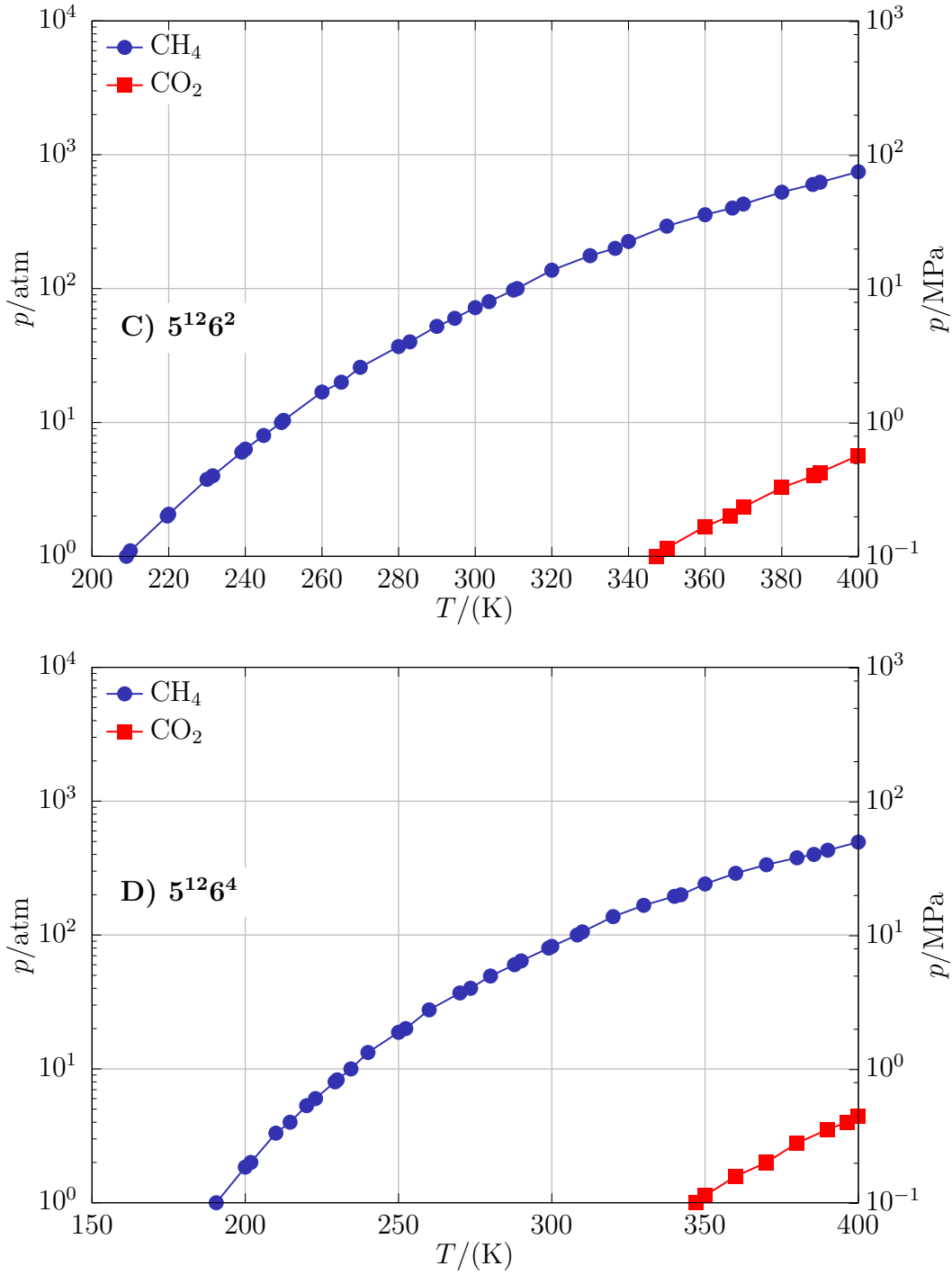


**Abbildung D.2.:** Dargestellt A) ist der Sauerstoff-Sauerstoff Abstand des Gitters und B) das Punktvolumen für Methan (blau) und Kohlenstoffdioxid (rot) und die vier verschiedenen Käfige. Wobei die gefüllten Flächen das Optimierungsverfahren wiedergeben bei denen alle Atome optimiert wurden und die schraffierten Flächen bei denen nur die Gastmoleküle dem Optimierungsprozess unterzogen wurden.

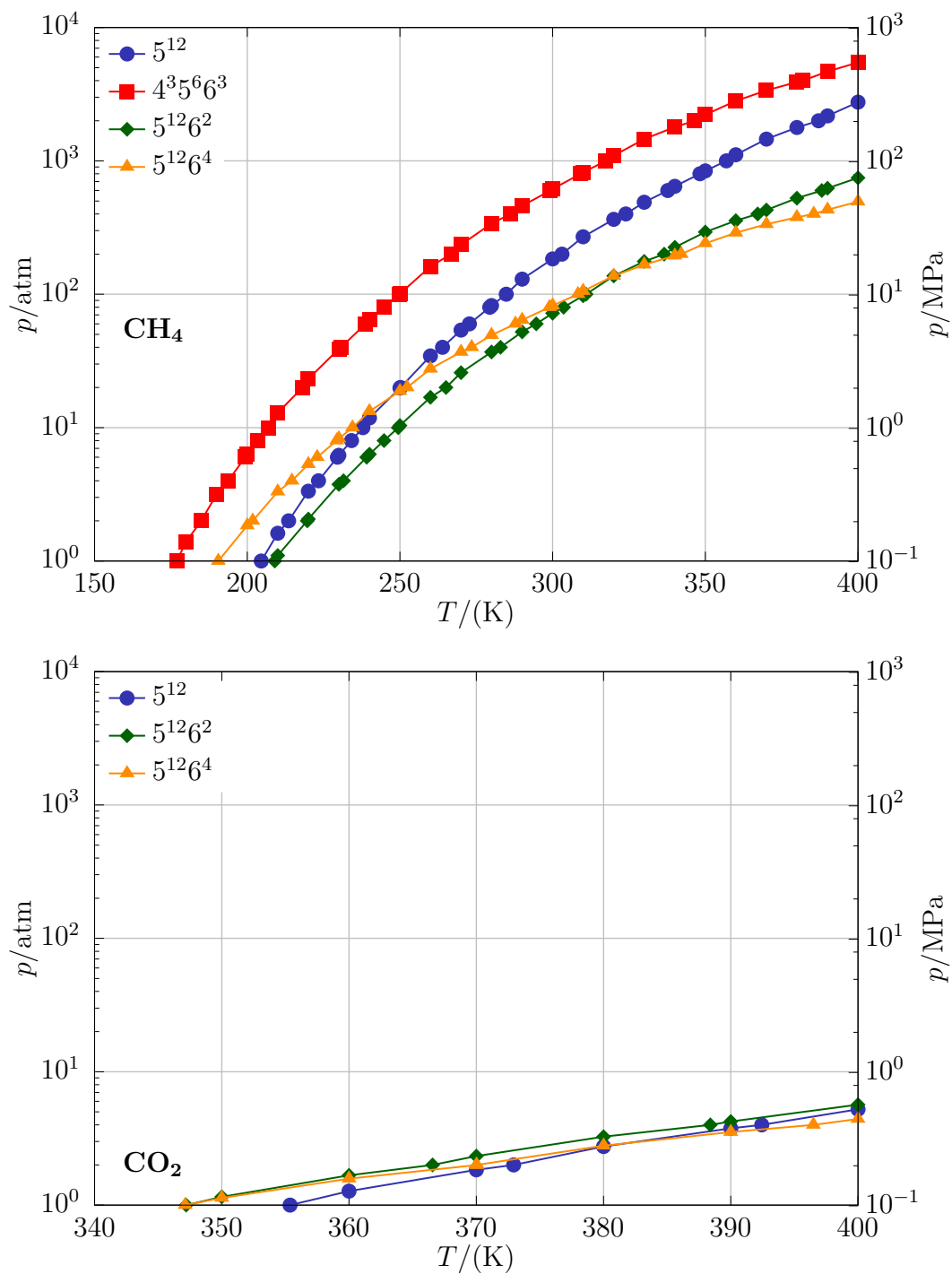
## D.2. Freie Reaktionsenthalpien von Methan- und Kohlenstoffdioxidmonokäfigen



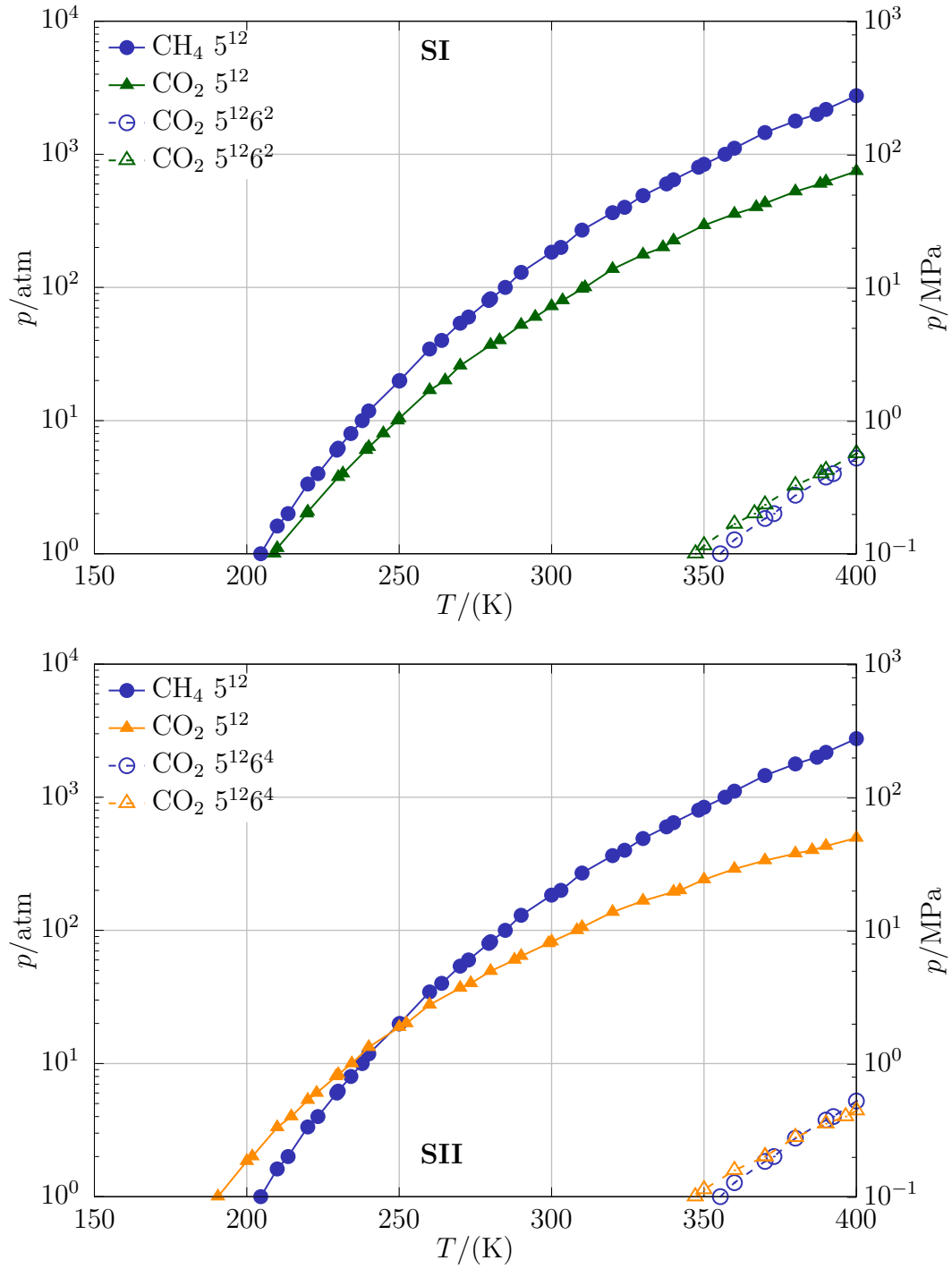
**Abbildung D.3.:** Dargestellt sind die thermodynamischen Gleichgewichtsfunktionen für die Reaktion vom Gast mit dem  $5^{12}$ -Käfig oben und unten im  $4^35^66^3$ -Käfig. Verglichen werden die Kurven von Methan (blau) und Kohlenstoffdioxid (rot).



**Abbildung D.4.:** Dargestellt sind die thermodynamischen Gleichgewichtsfunktionen für die Reaktion vom Gast mit dem  $5^{12}6^2$ -Käfig oben und unten im  $5^{12}6^4$ -Käfig. Verglichen werden die Kurven von Methan (blau) und Kohlenstoffdioxid (rot).



**Abbildung D.5.:** Dargestellt sind die thermodynamischen Gleichgewichtsfunktionen für die Reaktion vom Gast mit den vier Käfigen, in A) für Methan (blau) und in B) für Kohlenstoffdioxid (rot).



**Abbildung D.6.:** Dargestellt sind die thermodynamischen Gleichgewichtsfunktionen für die Reaktion vom Gast mit den Käfigen des jeweiligen Strukturtyps SI oben bzw. SII unten.

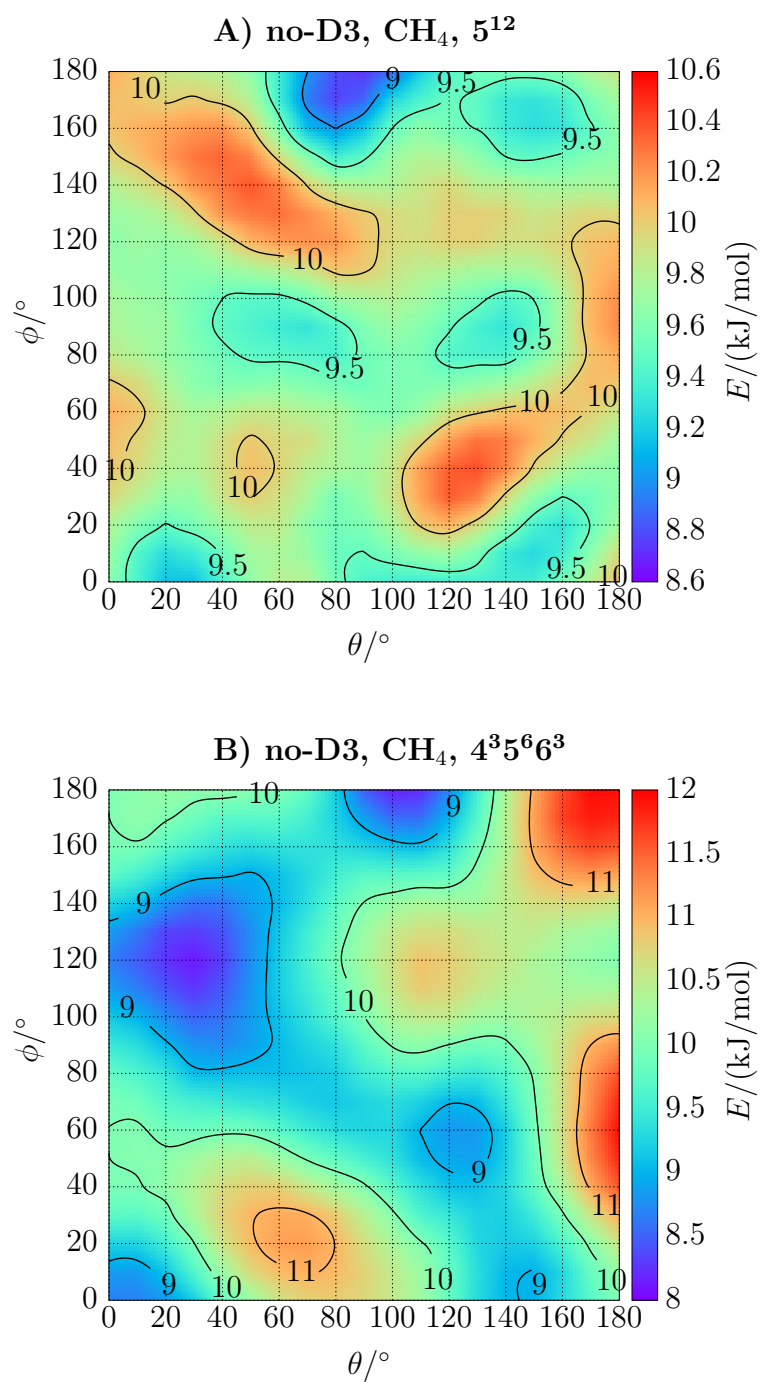




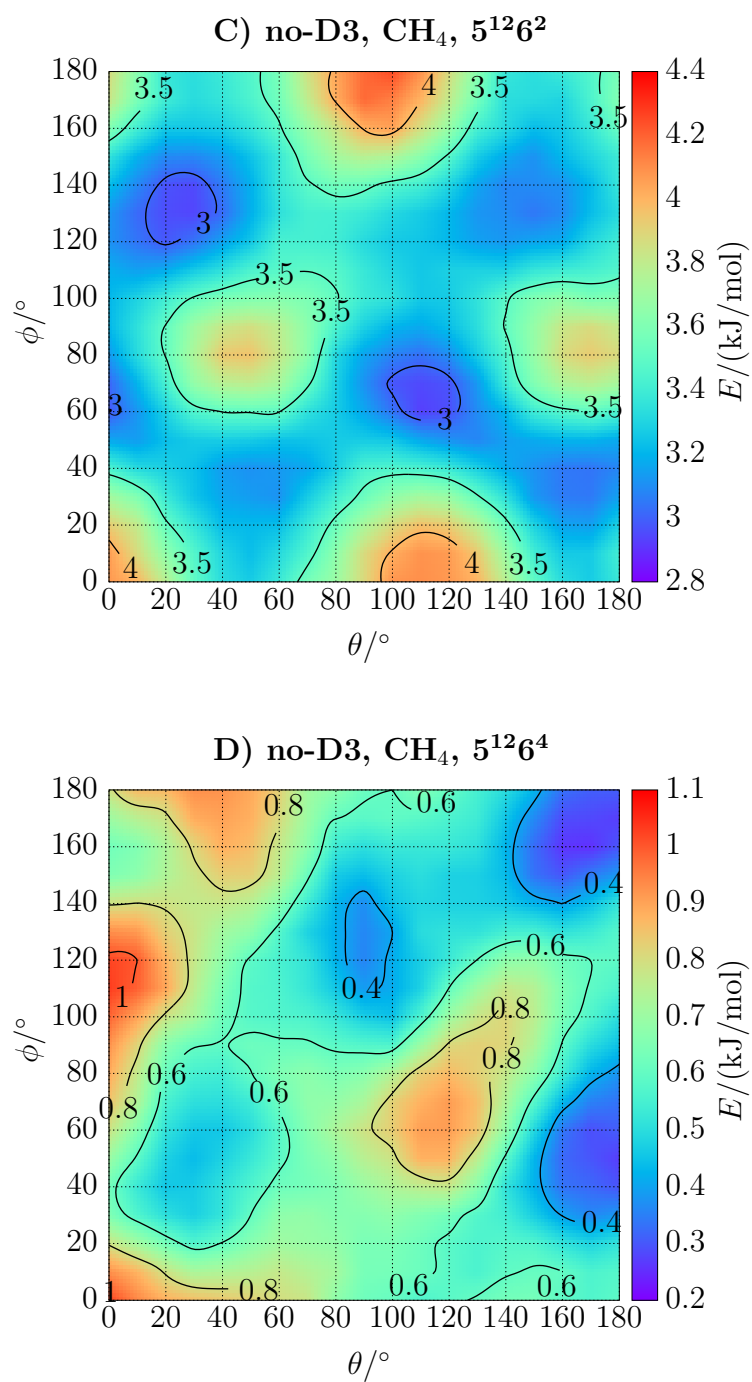
## **Anhang E.**

### **CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> Rotationspotenziale**

## E.1. Rotationspotenziale von Methan berechnet ohne Dispersionskorrektur

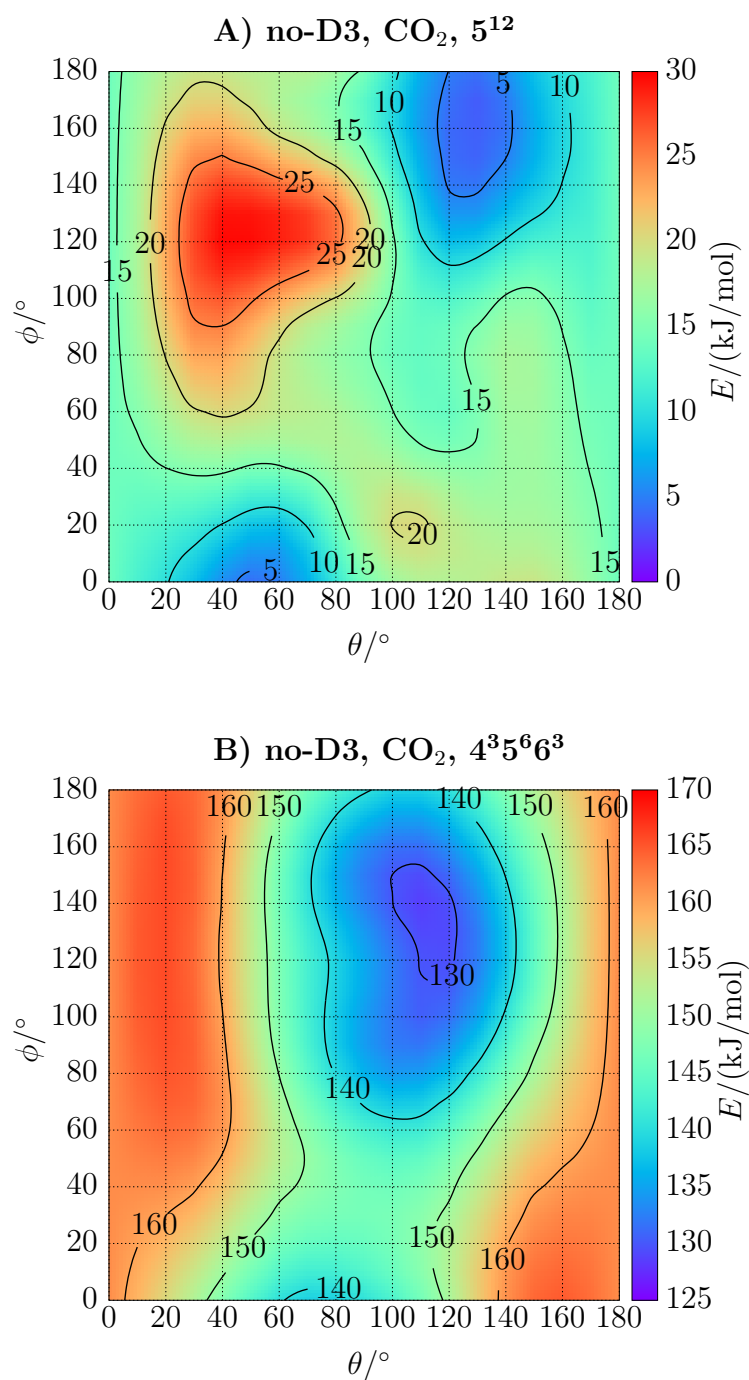


**Abbildung E.1.:** Rotationspotenziale von Methan im A)  $5^{12}$ - und B)  $4^35^66^3$ -Käfig berechnet ohne D3-Korrektur.

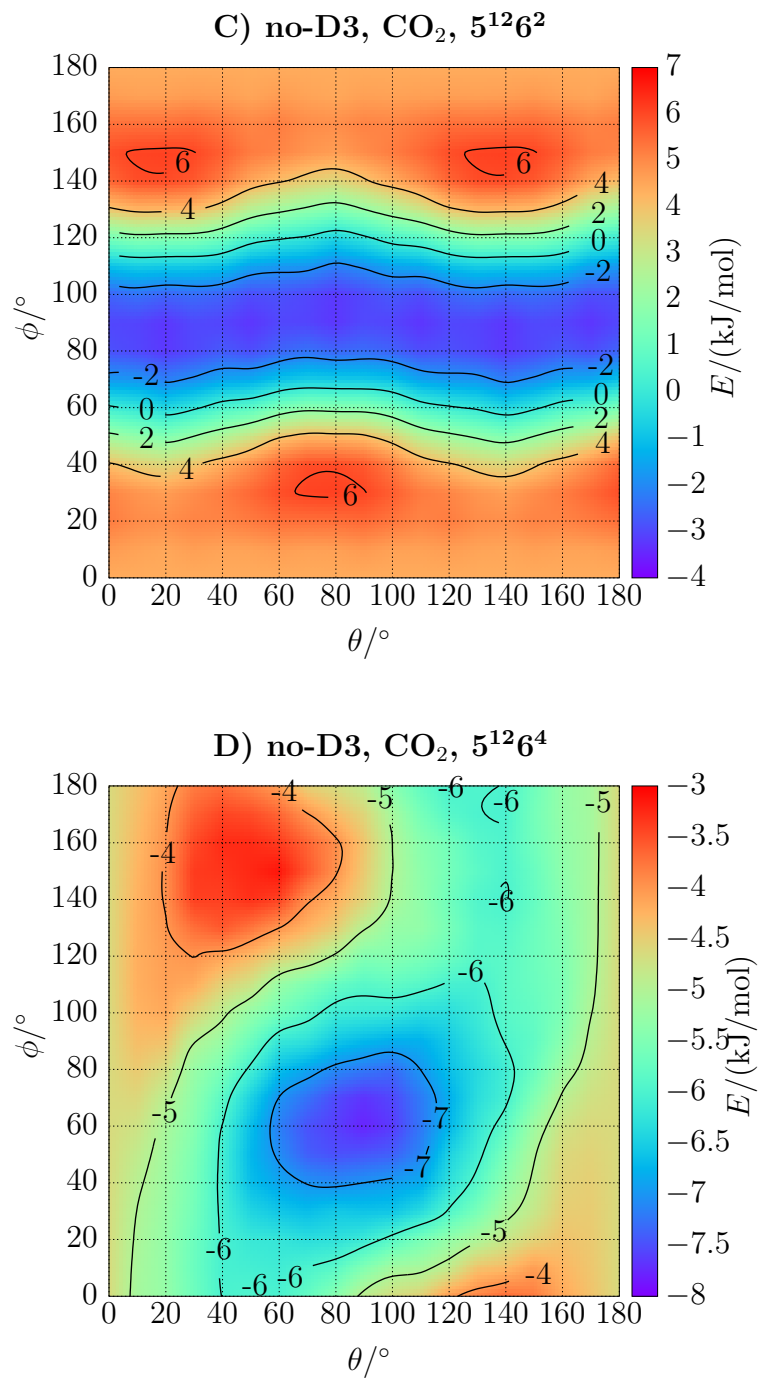


**Abbildung E.2.:** Rotationspotenziale von Methan im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet ohne D3-Korrektur.

## E.2. Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid berechnet ohne Dispersionskorrektur

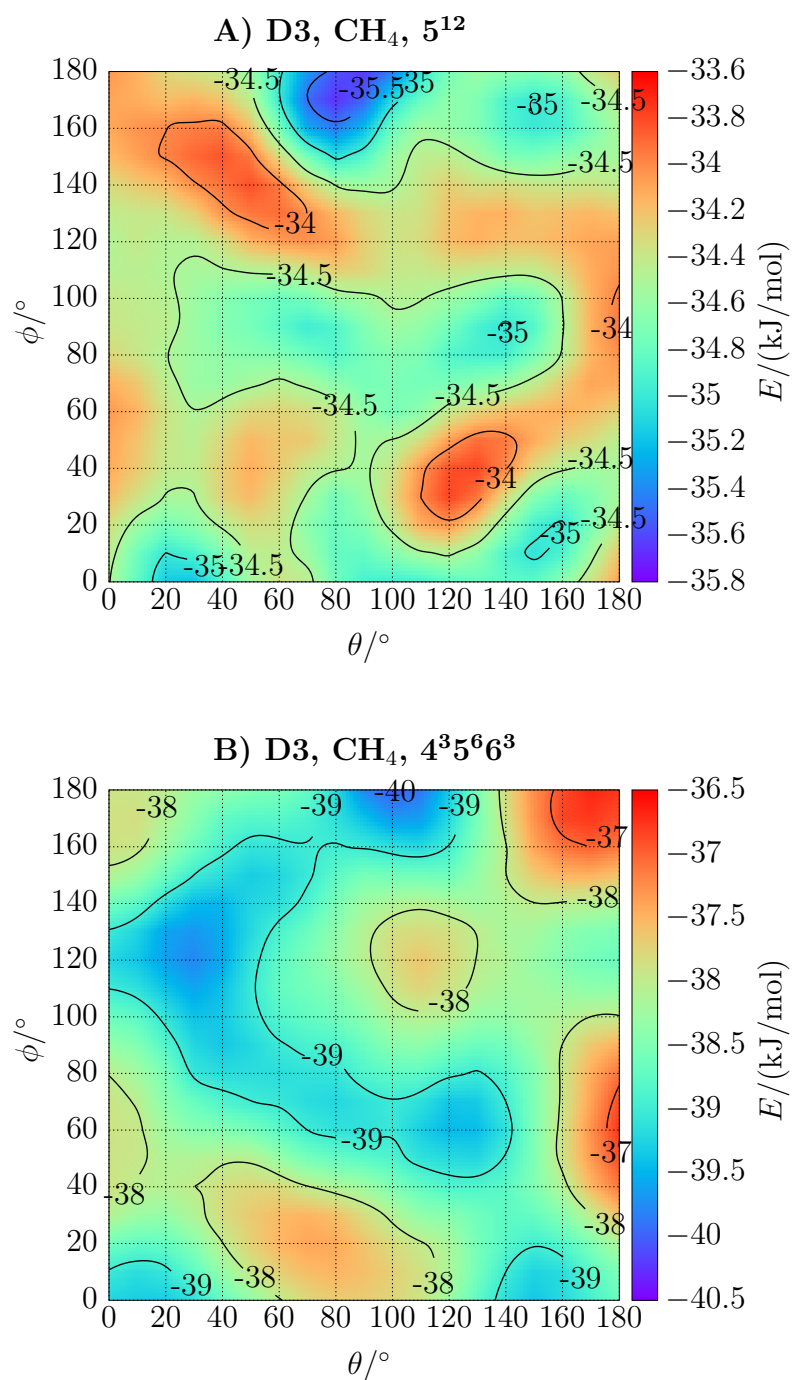


**Abbildung E.3.:** Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid im A)  $5^{12}$ - und B)  $4^35^66^3$ -Käfig berechnet ohne D3-Korrektur.

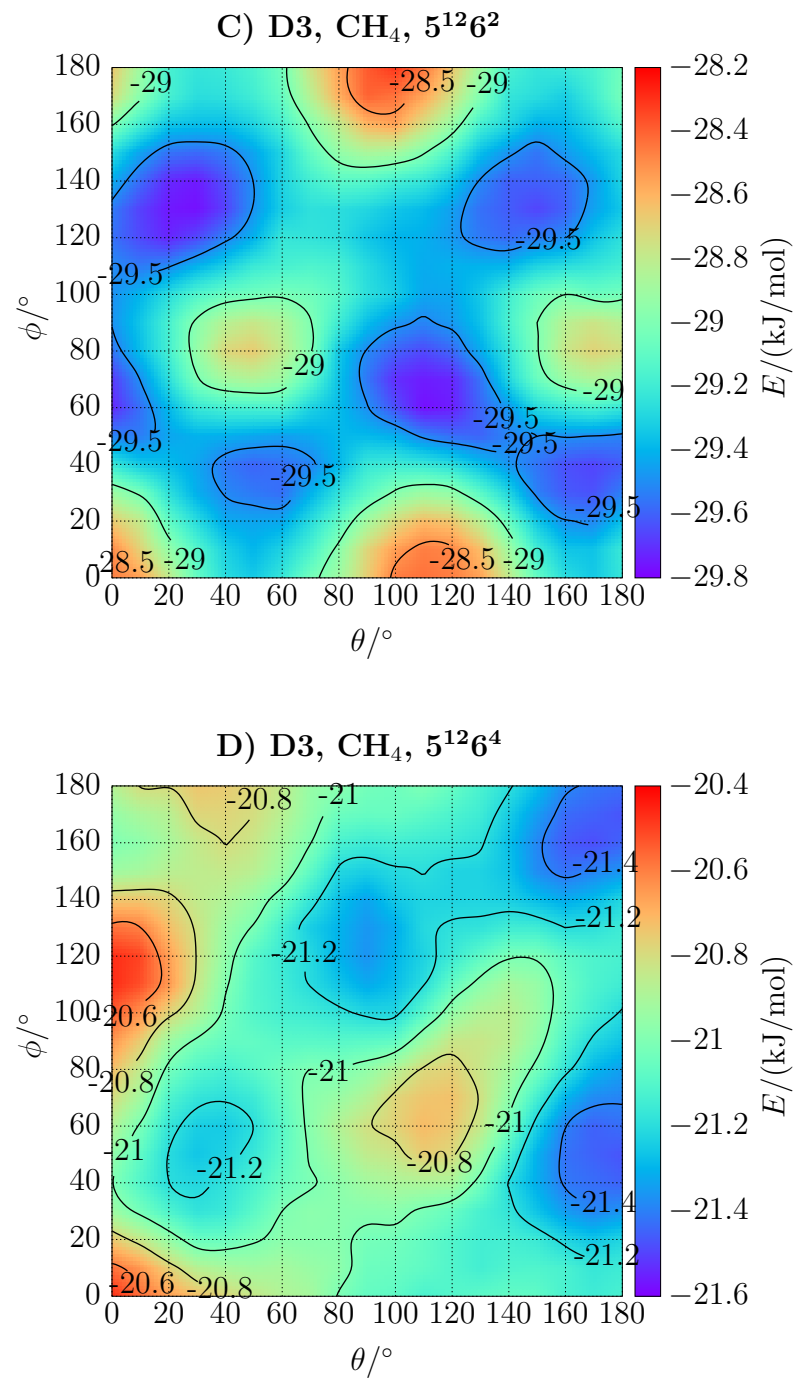


**Abbildung E.4.:** Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet ohne D3-Korrektur.

### E.3. Rotationspotenziale von Methan berechnet mit Dispersionskorrektur

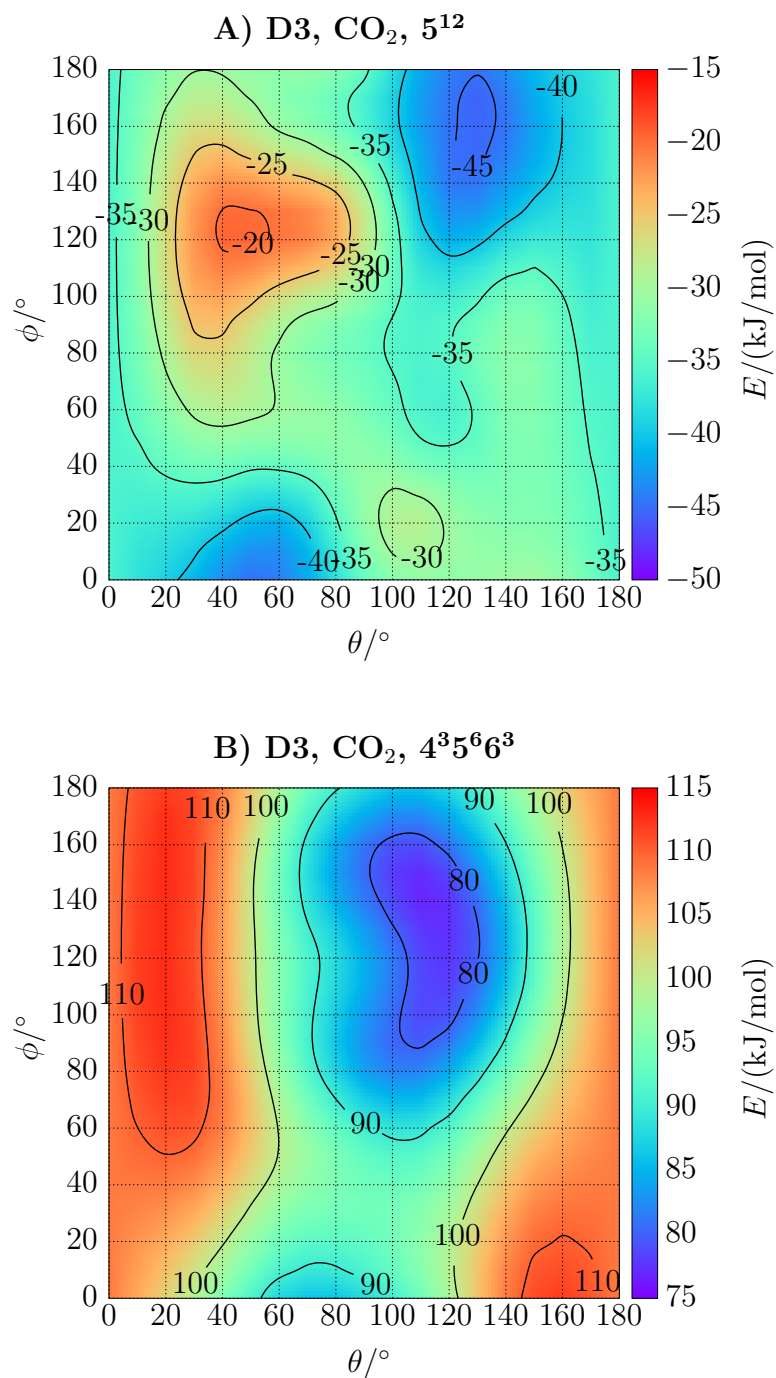


**Abbildung E.5.:** Rotationspotenziale von Methan im A)  $5^{12}$ - und B)  $4^35^66^3$ -Käfig berechnet mit D3-Korrektur.



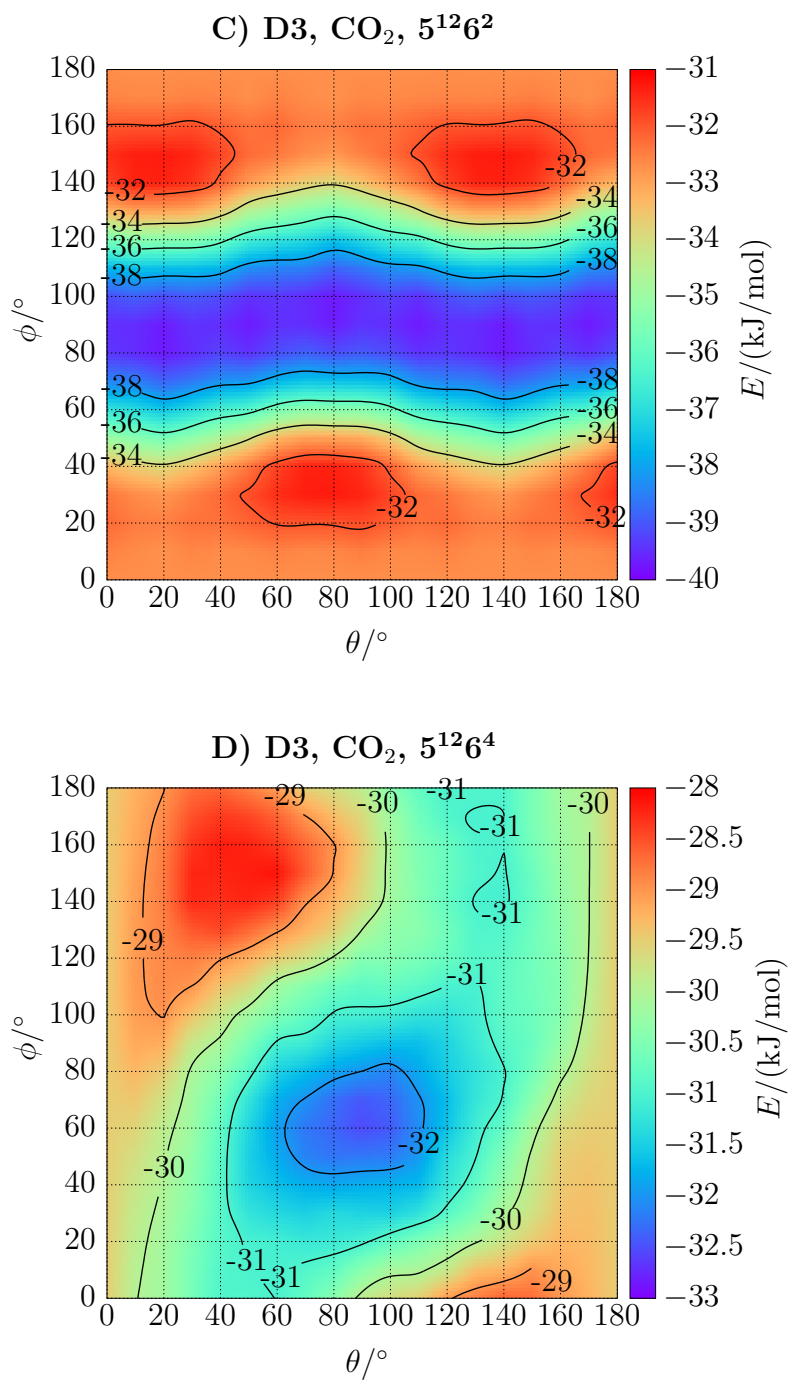
**Abbildung E.6.:** Rotationspotenziale von Methan im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet mit D3-Korrektur.

## E.4. Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid berechnet mit Dispersionskorrektur



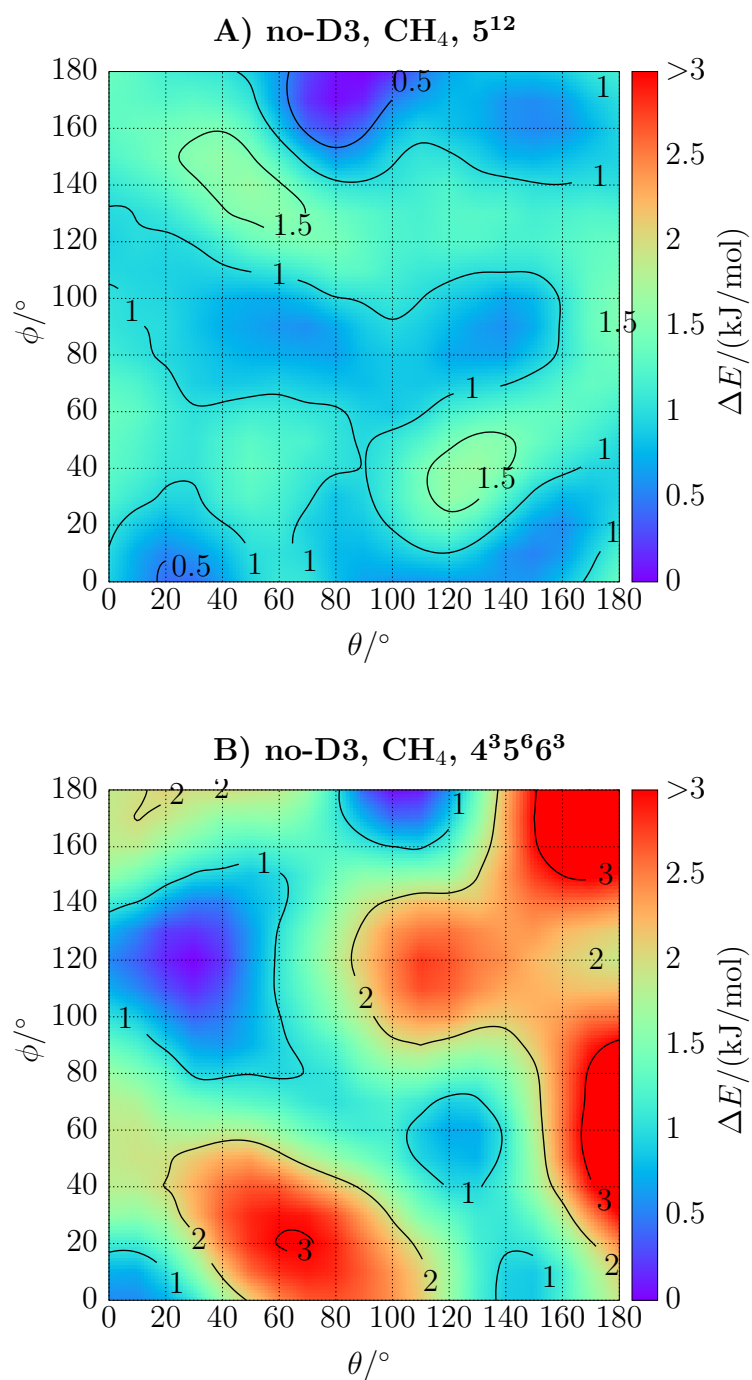
**Abbildung E.7.:** Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid im A)  $5^{12}$ - und B)  $4^35^66^3$ -Käfig berechnet mit D3-Korrektur.



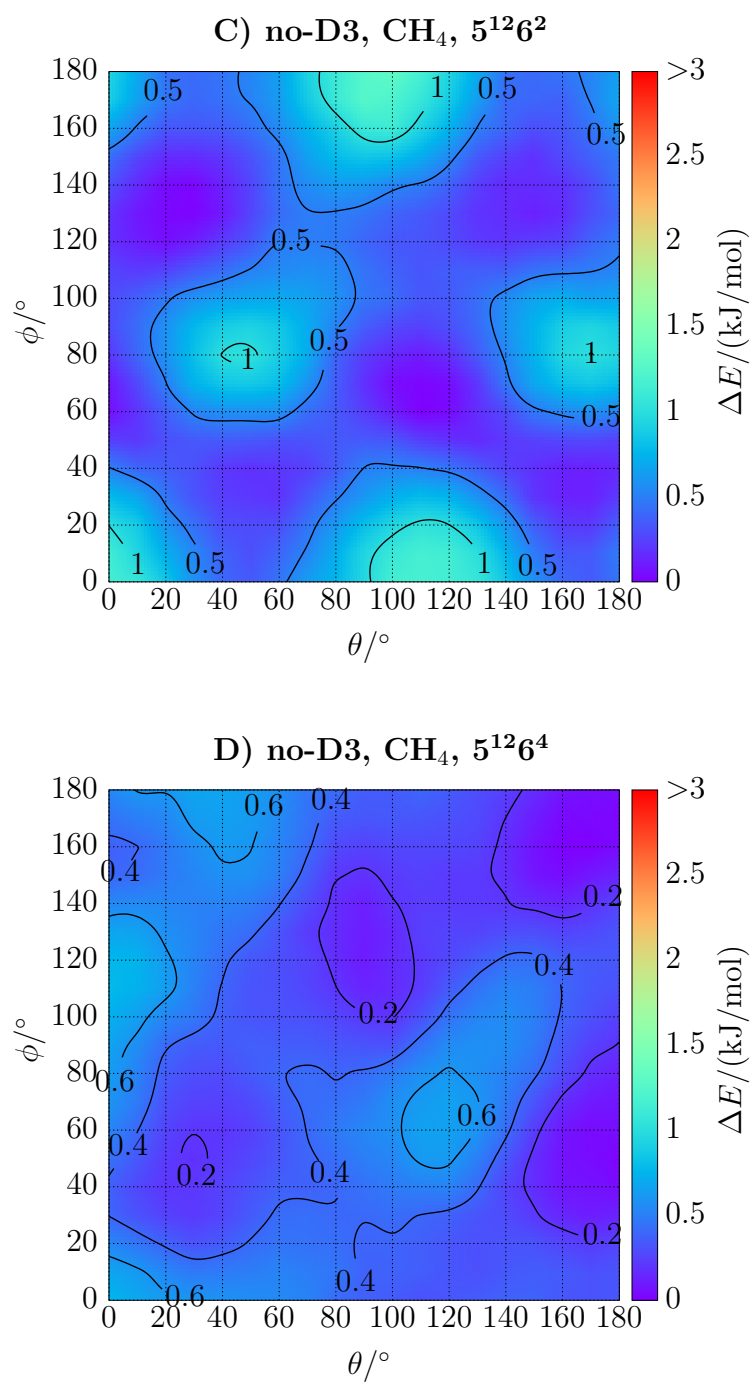


**Abbildung E.8.:** Rotationspotenziale von Kohlenstoffdioxid im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet mit D3-Korrektur.

## E.5. Rotationsbarrieren von Methan berechnet ohne Dispersionskorrektur

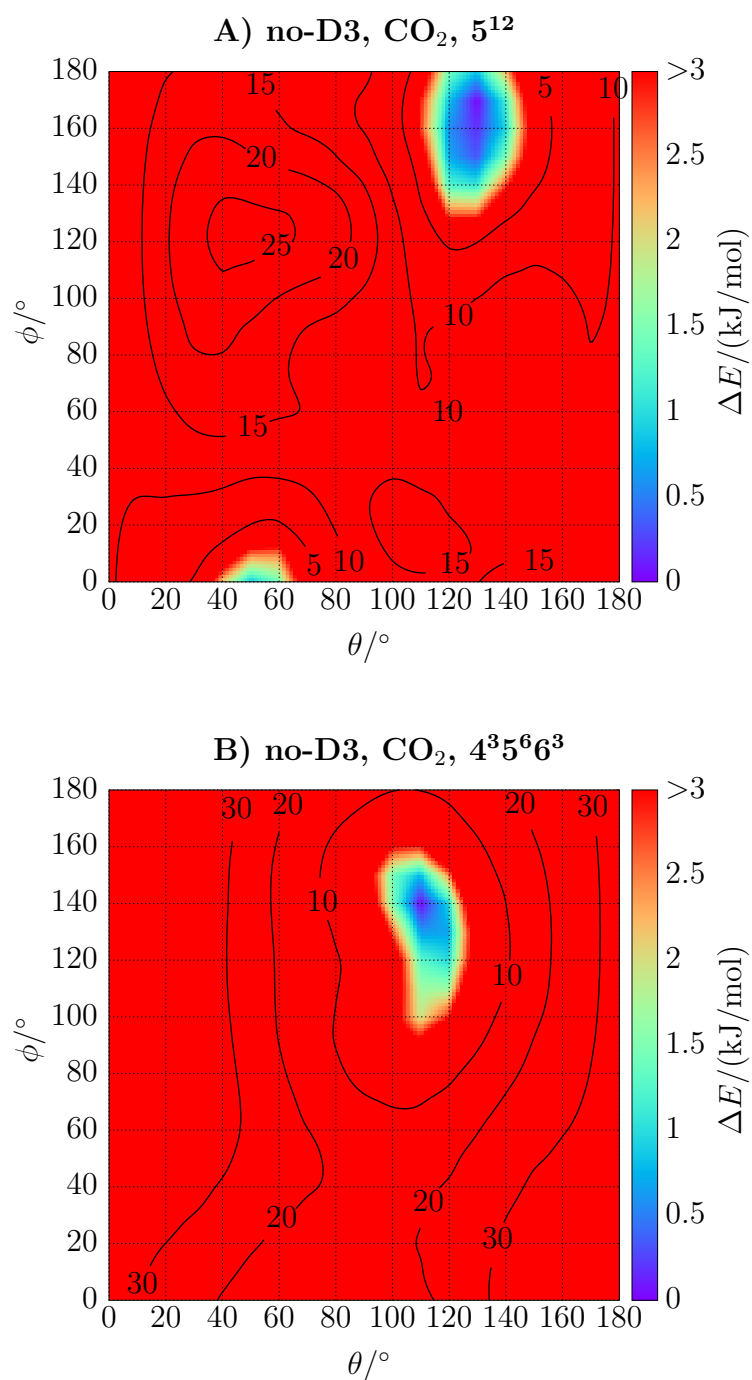


**Abbildung E.9.:** Rotationsbarrieren von Methan im A)  $5^{12}$ - und B)  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig berechnet ohne D3-Korrektur.

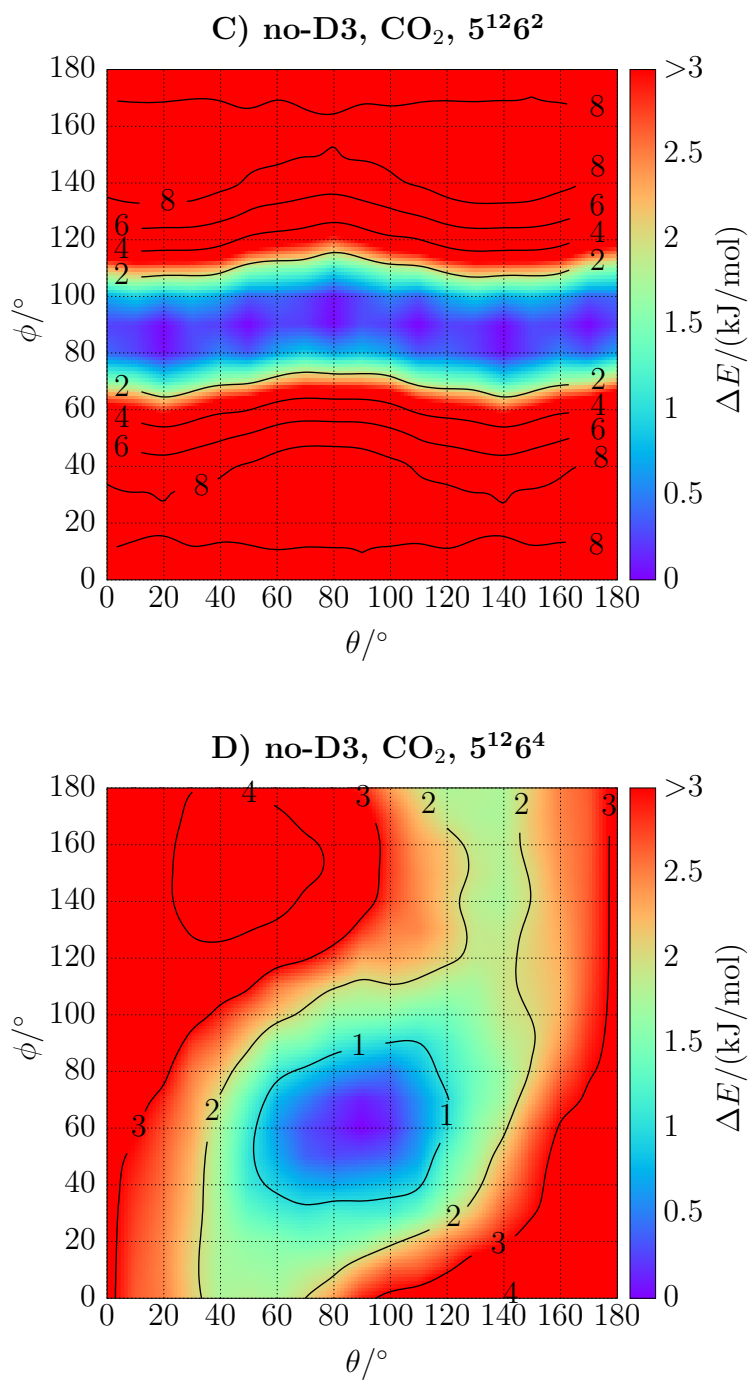


**Abbildung E.10.:** Rotationsbarrieren von Methan im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet ohne D3-Korrektur.

## E.6. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid berechnet ohne Dispersionskorrektur

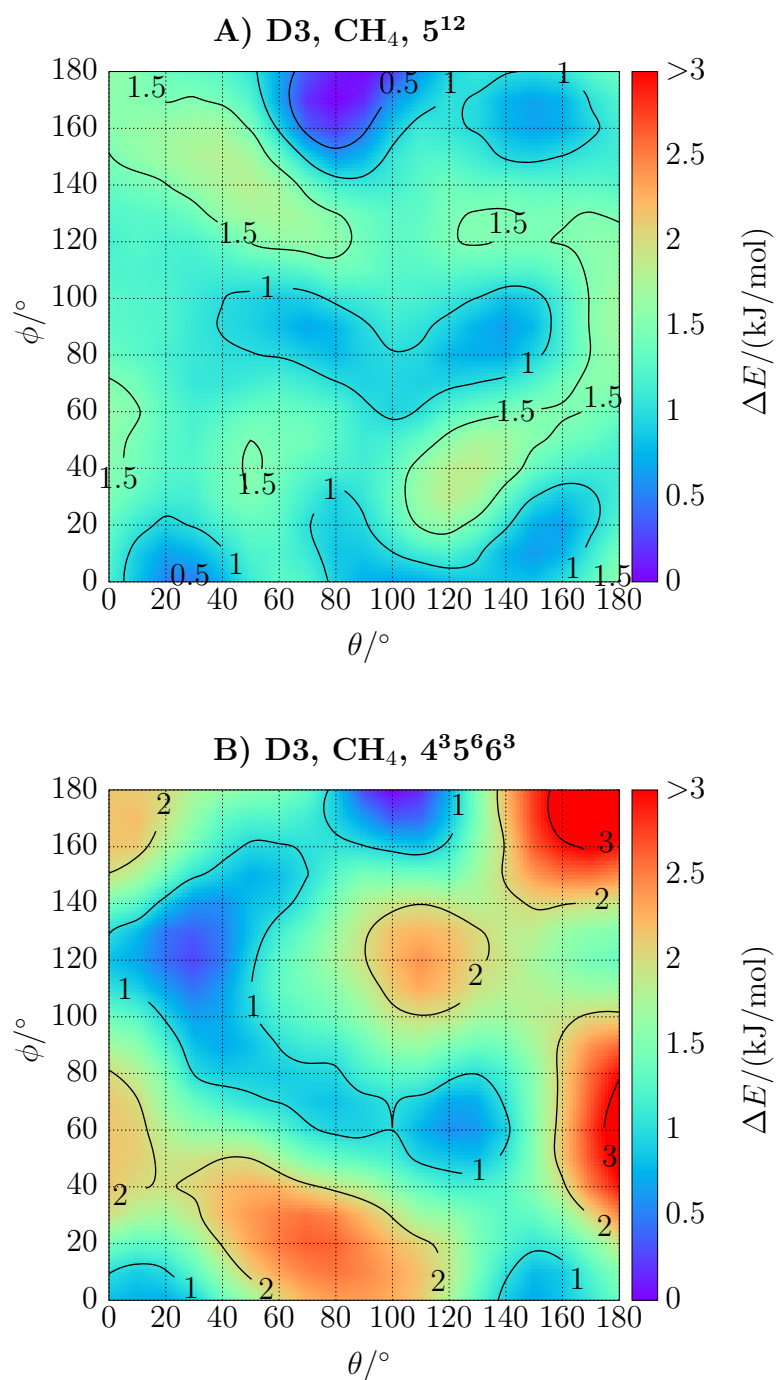


**Abbildung E.11.:** Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im A)  $5^{12}$ - und B)  $4^35^66^3$ -Käfig berechnet ohne D3-Korrektur.

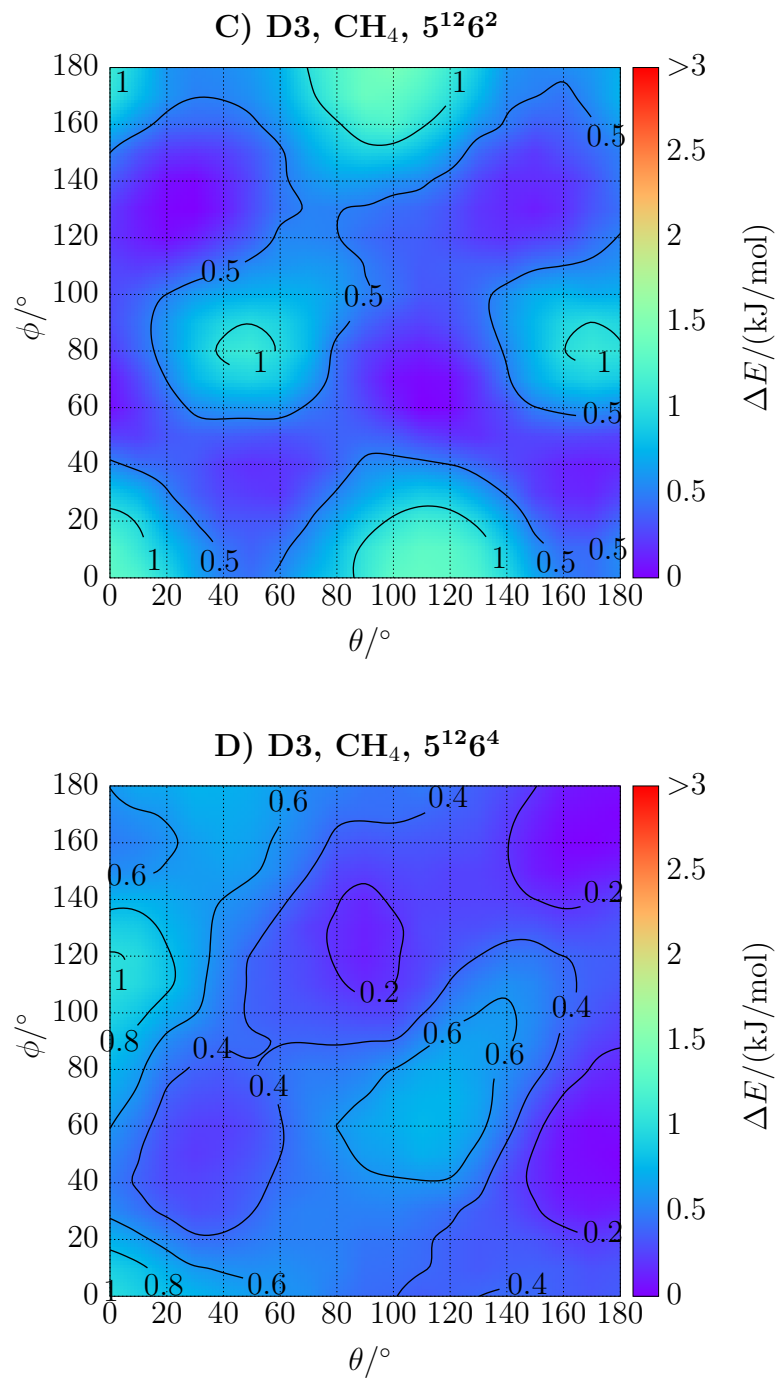


**Abbildung E.12.:** Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet ohne D3-Korrektur.

## E.7. Rotationsbarrieren von Methan berechnet mit Dispersionskorrektur

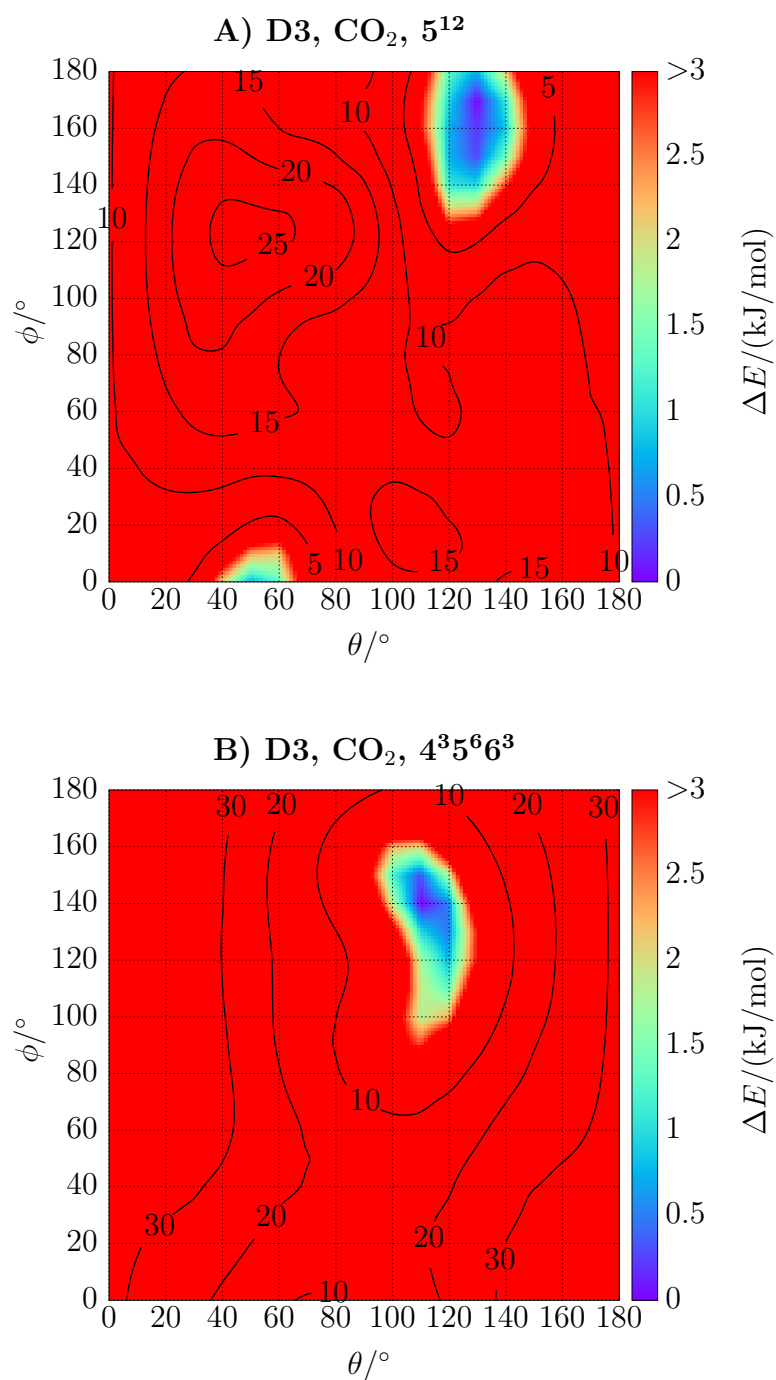


**Abbildung E.13.:** Rotationsbarrieren von Methan im A)  $5^{12}$ - und B)  $4^35^66^3$ -Käfig berechnet mit D3-Korrektur.



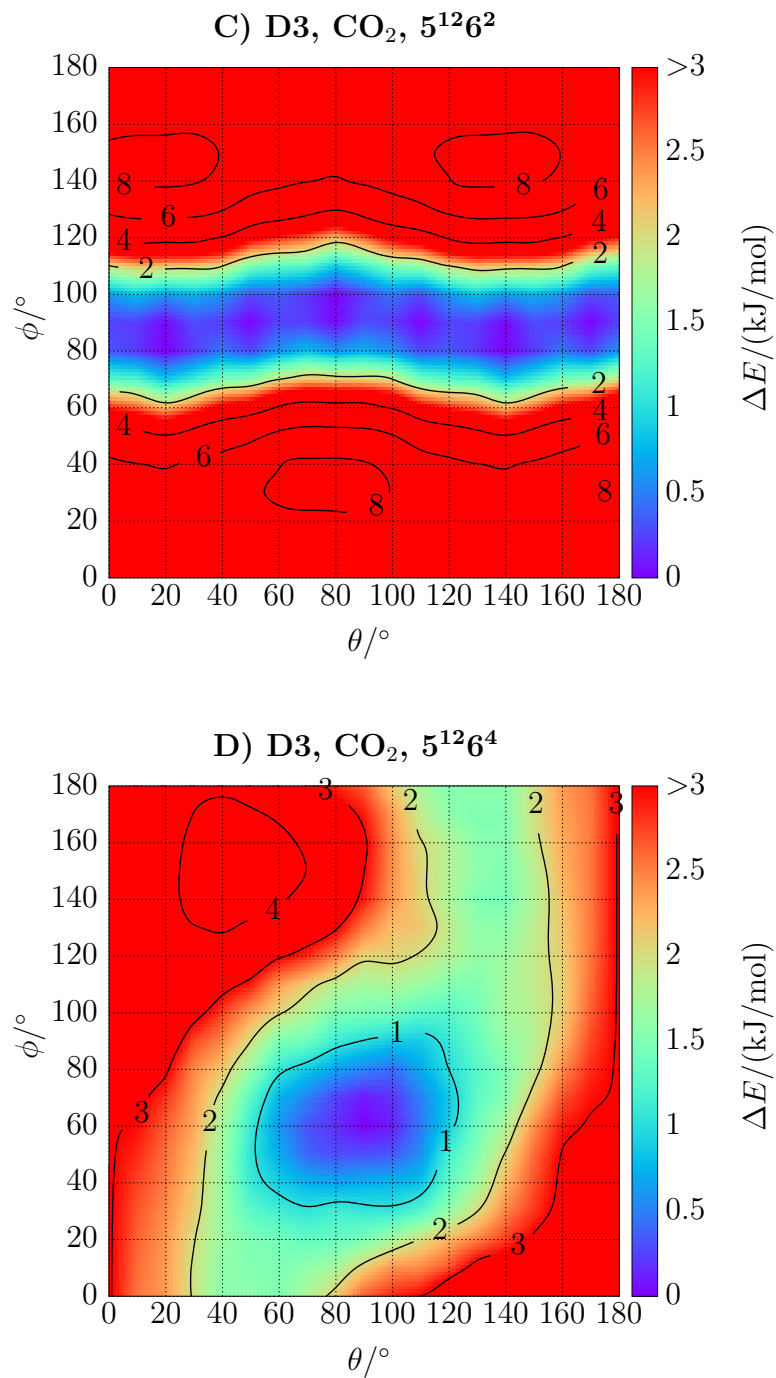
**Abbildung E.14.:** Rotationsbarrieren von Methan im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet mit D3-Korrektur.

## E.8. Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid berechnet mit Dispersionskorrektur



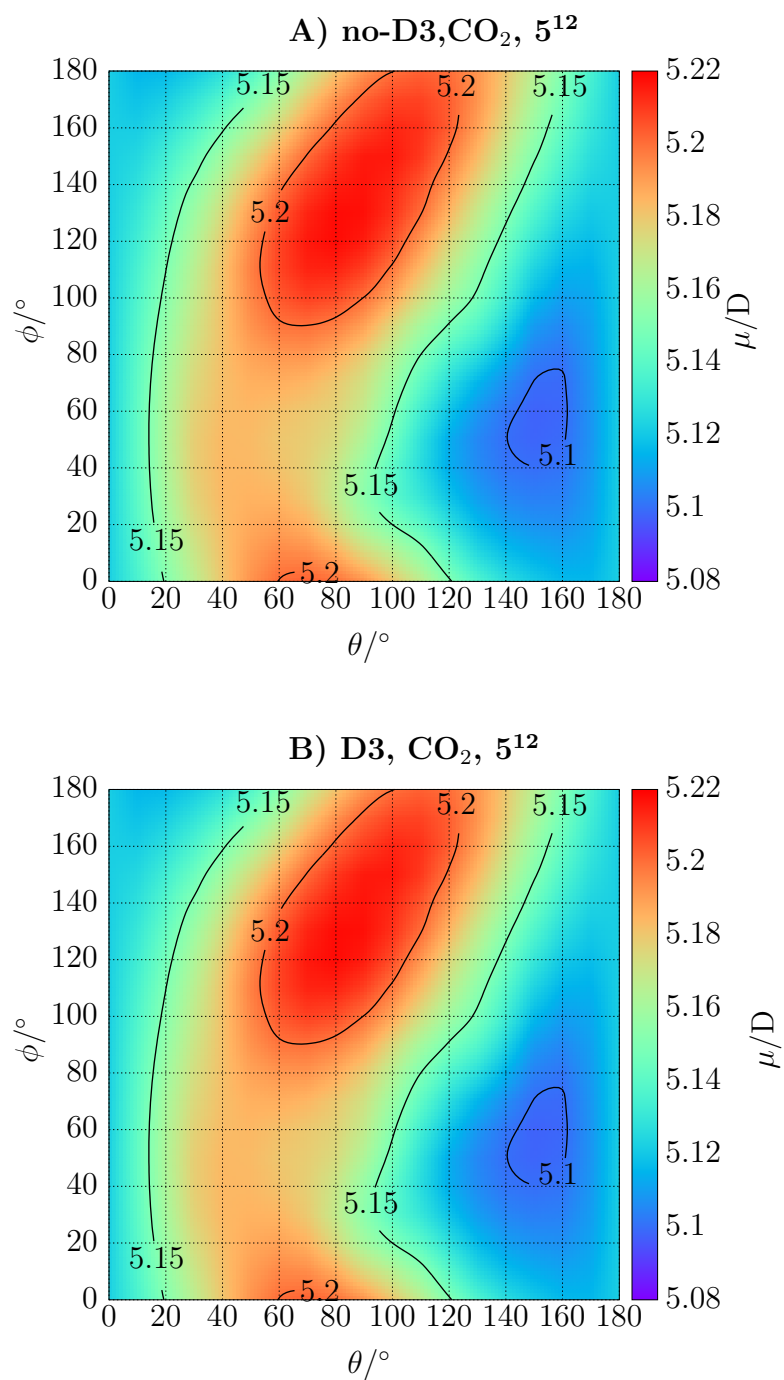
**Abbildung E.15.:** Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im A)  $5^{12}$ - und B)  $4^3 5^6 6^3$ -Käfig berechnet mit D3-Korrektur.





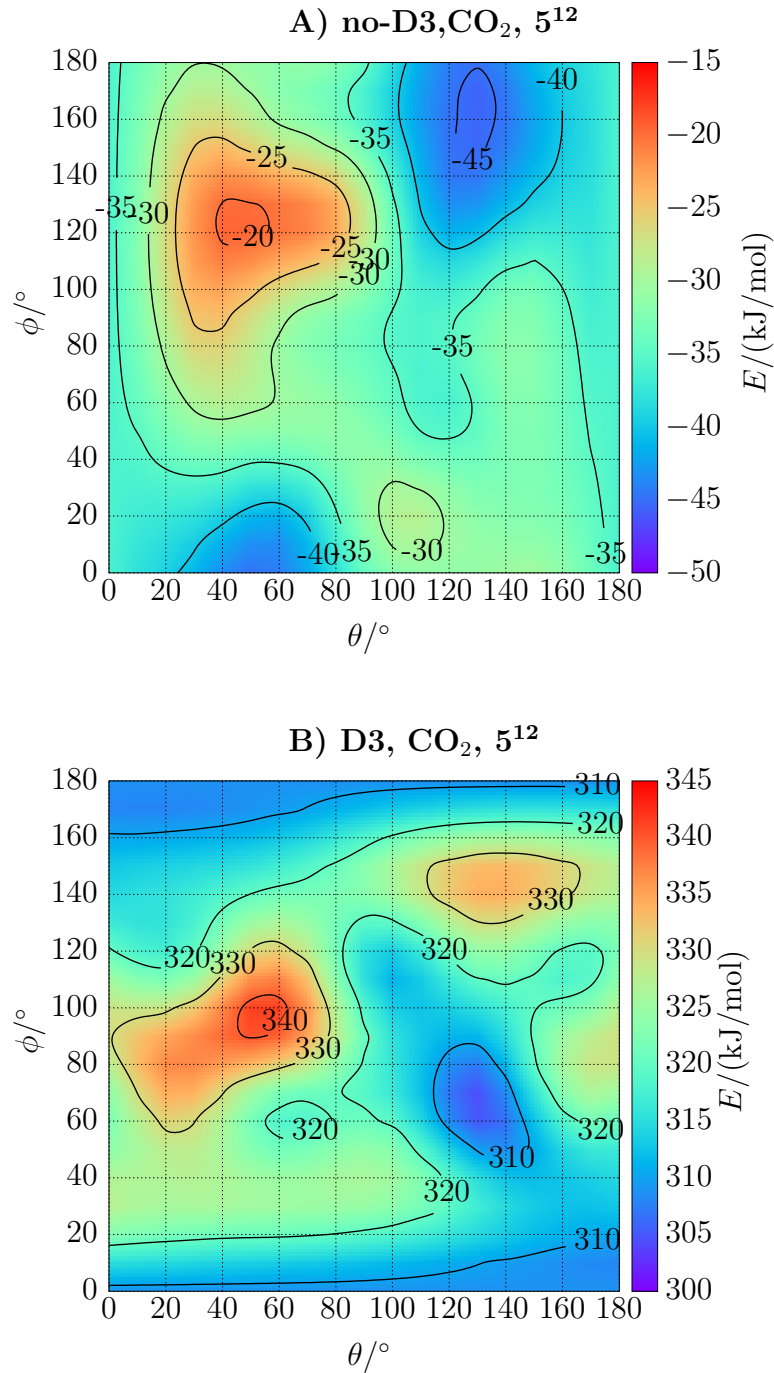
**Abbildung E.16.:** Rotationsbarrieren von Kohlenstoffdioxid im C) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- und D) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-Käfig berechnet mit D3-Korrektur.

## E.9. Betrag des Dipolmoments während der Rotation



**Abbildung E.17.:** Dargestellt sind die Veränderungen des Betrags vom Dipolmoment des Supermoleküls bestehend aus dem Gast, Kohlenstoffdioxid und dem  $5^{12}$ -Käfig. Oben und unten sind jeweils die nicht bzw. die Dispersionskorrigierten Rechnungen dargestellt.

## E.10. Rotationspotenzial in Abhängigkeit des Dipolmoments des Käfigs



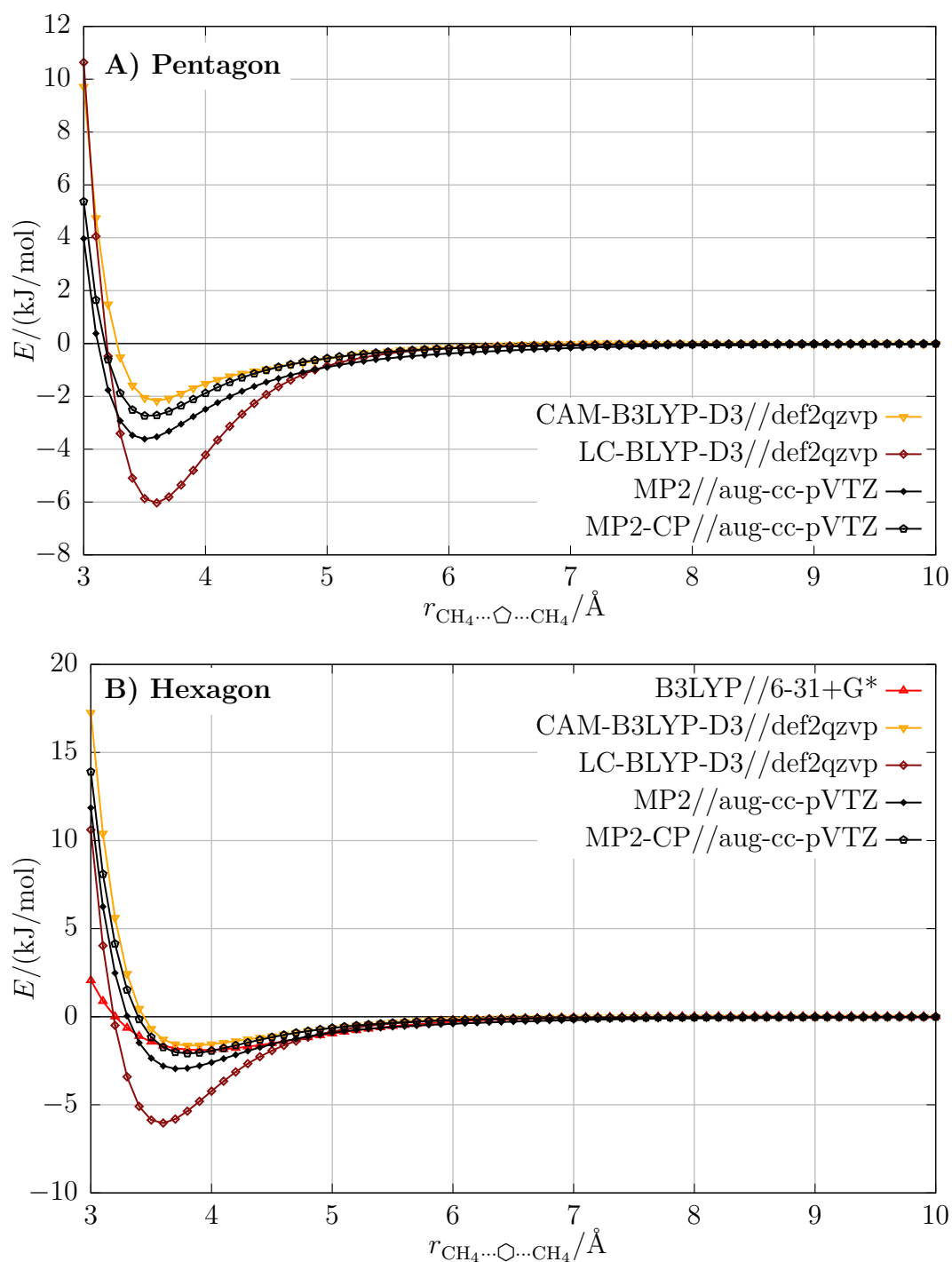
**Abbildung E.18.:** Dargestellt sind die Veränderungen des Betrags vom Dipolmoment des Supermoleküls bestehend aus dem Gast, Kohlenstoffdioxid und dem 5<sup>12</sup>-Käfig. Oben und unten sind jeweils die nicht bzw. die Dispersionskorrigierten Rechnungen dargestellt.



## **Anhang F.**

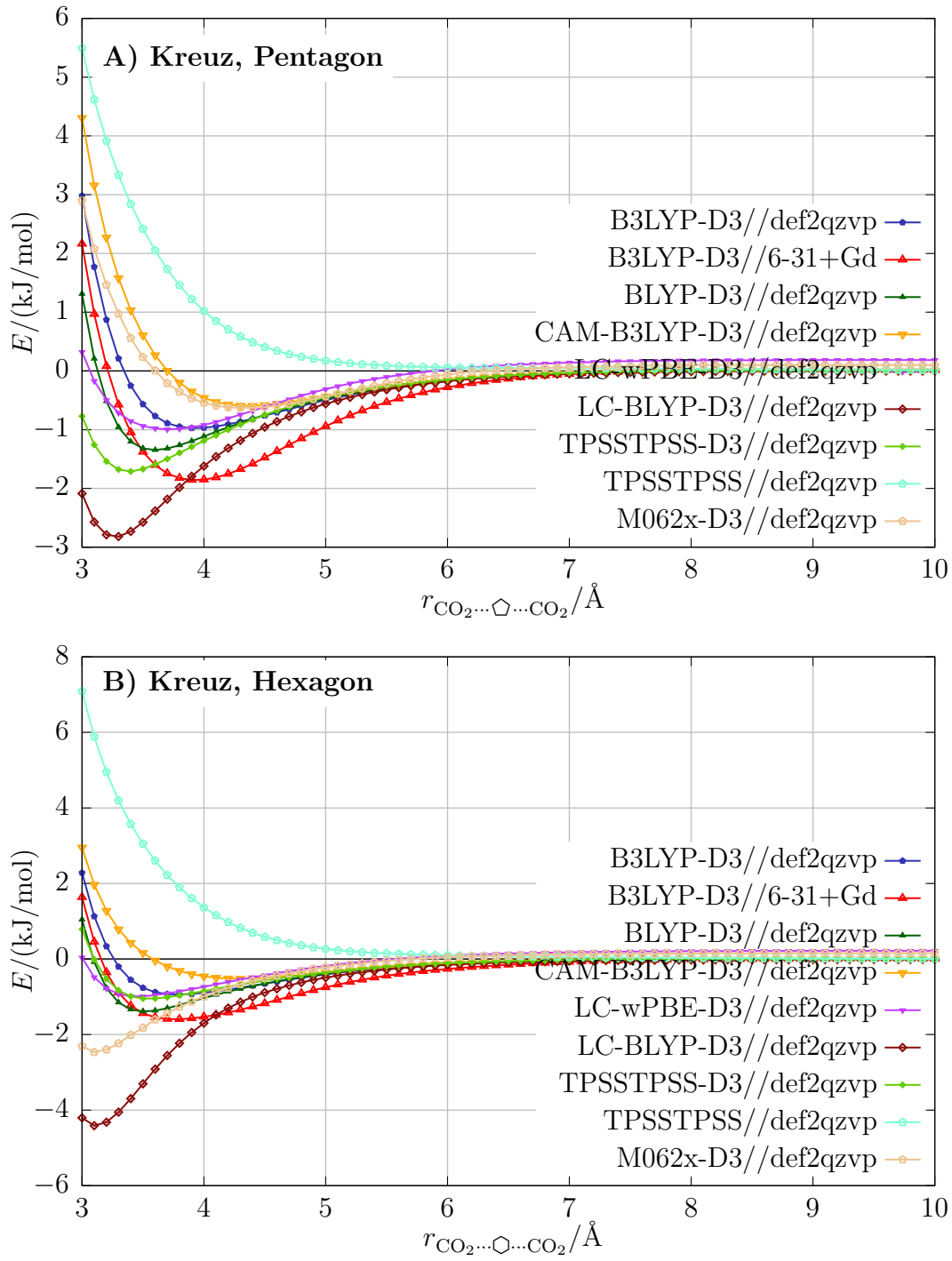
### **Potenziale von Methan und Kohlenstoffdioxid**



F.1. CH<sub>4</sub>-Grenzschicht-CH<sub>4</sub>-Potenziale

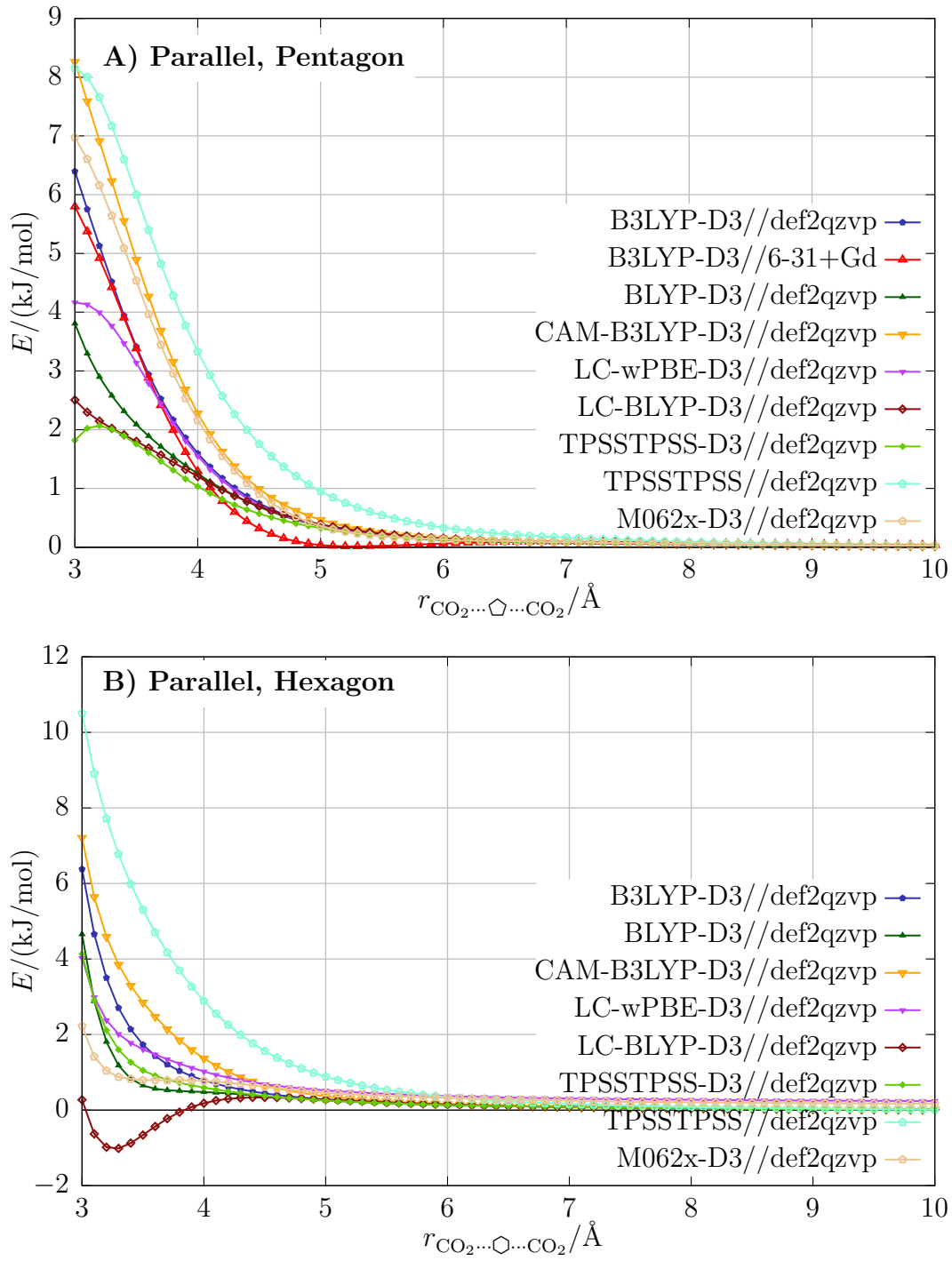
**Abbildung F.1.:** Dargestellt ist das Gast-Gast-Potenzial gestört durch eine A) pentagonale bzw. B) hexagonale Grenzschicht.

## F.2. CO<sub>2</sub>-Grenzschicht-CO<sub>2</sub>-Potenziale



**Abbildung F.2.:** Dargestellt ist das Gast-Gast-Potenzial gestört durch eine A) pentagonale bzw. B) hexagonale Grenzschicht. Wobei die Kohlenstoffdioxidmoleküle eine kreuzförmige Konfiguration einnehmen.





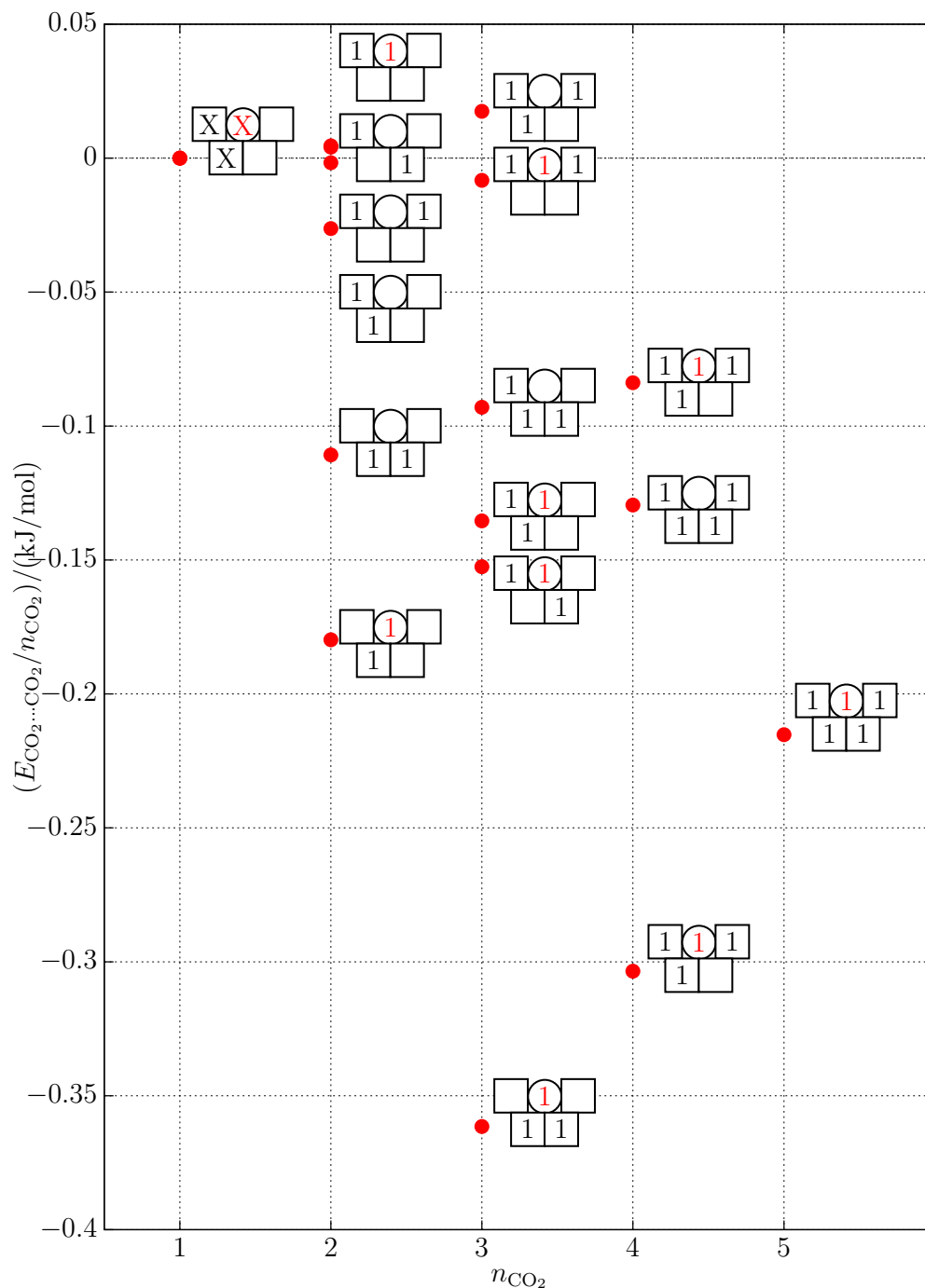
**Abbildung F.3.:** Dargestellt ist das Gast-Gast-Potenzial gestört durch eine A) pentagonale bzw. B) hexagonale Grenzschicht. Wobei die Kohlenstoffdioxidmoleküle eine kreuzförmige Konfiguration einnehmen.



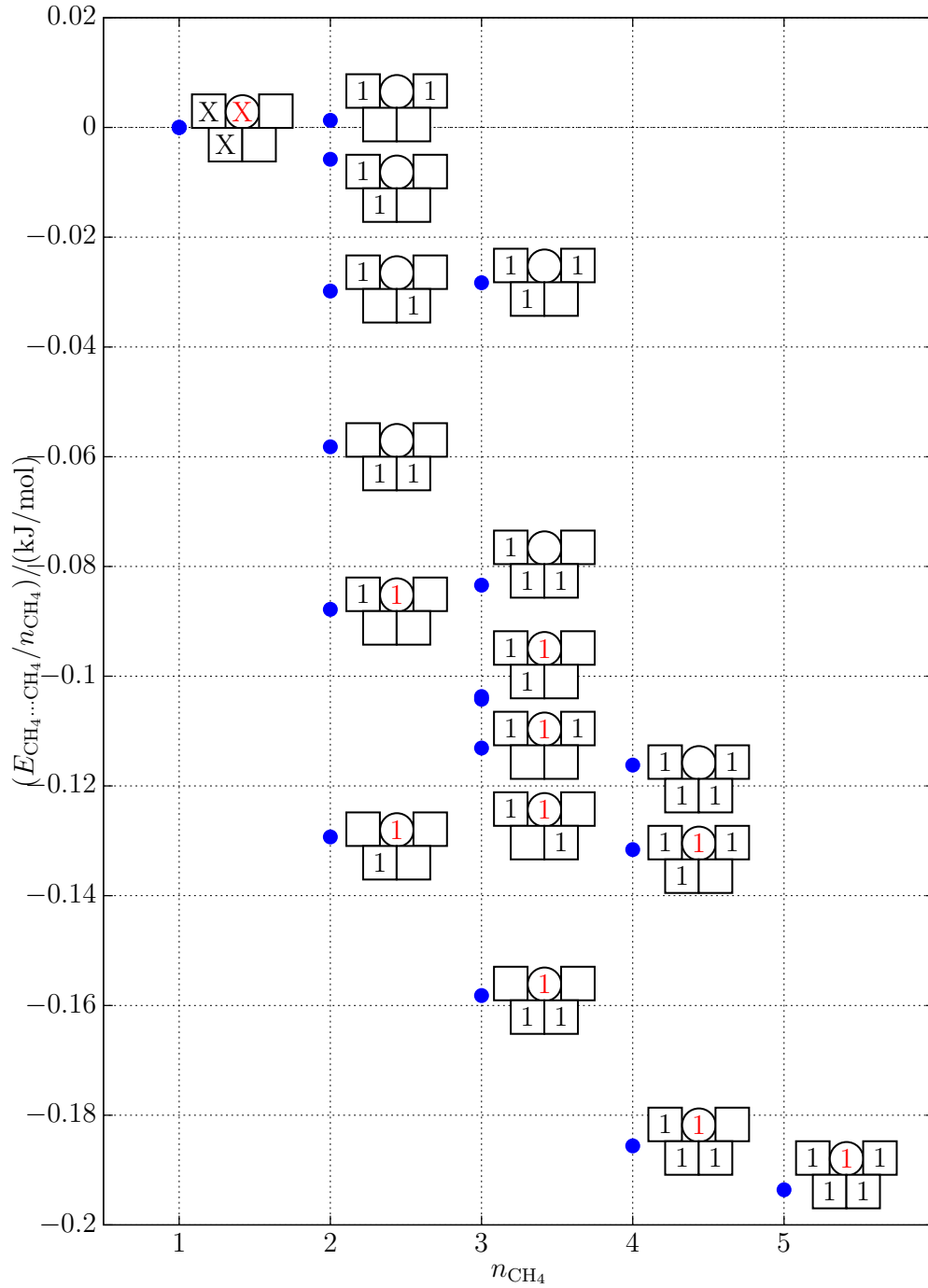
**Anhang G.**

**(H<sub>2</sub>O)<sub>86</sub>-Clathrat**

## G.1. Gast-Gast-Wechselwirkung für verschieden Permutationen



**Abbildung G.1.:** Dargestellt sind 19 verschiedene Besetzungspermutationen für Gast-Gast-Wechselwirkungen in dem  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat. Wobei der 5<sup>12</sup>-Käfig als Kreis und der 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>-Käfig als Quadrat dargestellt wird. Ist der Käfig besetzt trägt dieser in dem jeweiligen Symbol seine Besetzungszahl.



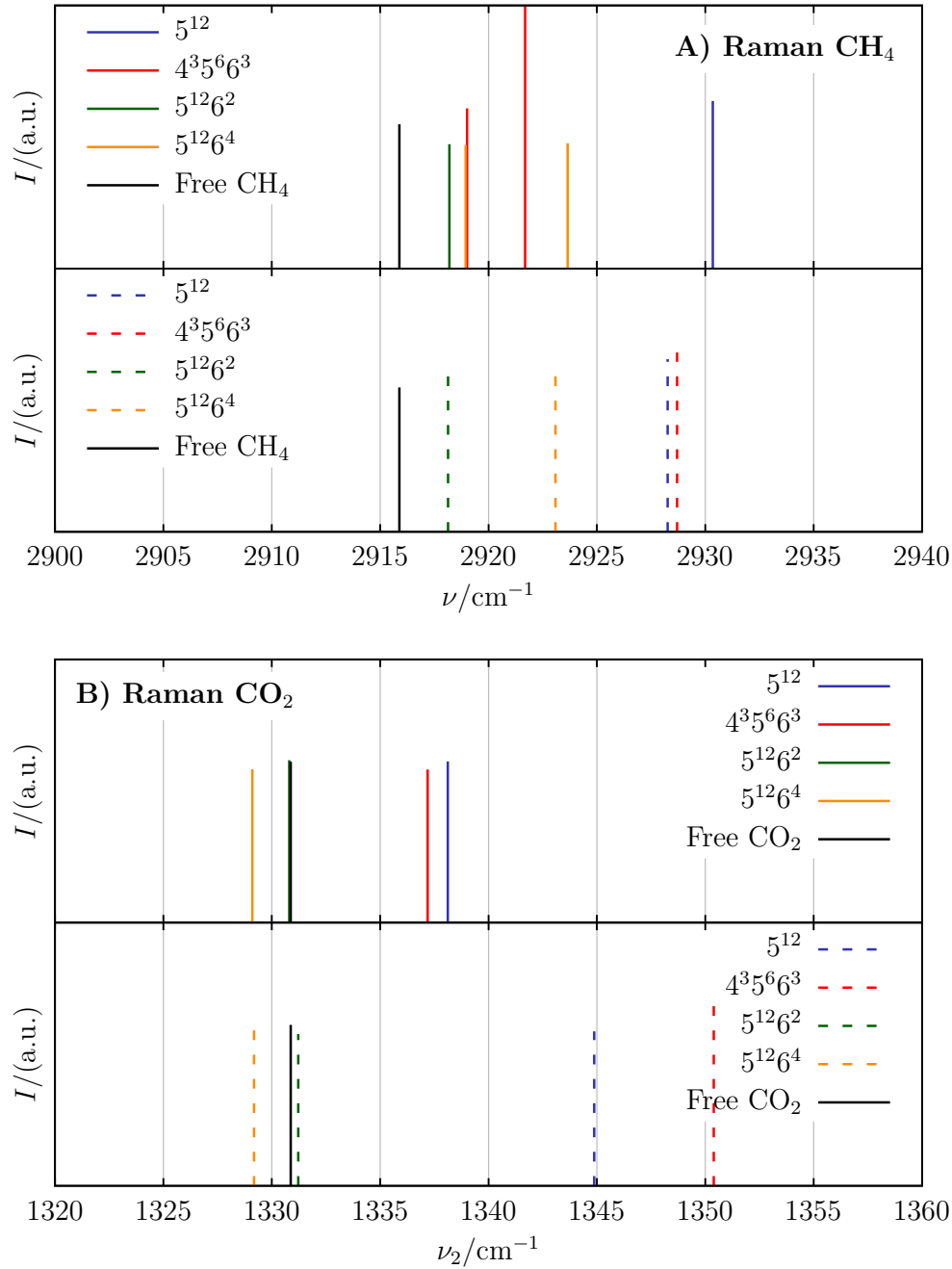
**Abbildung G.2.:** Dargestellt sind 19 verschiedene Besetzungspermutationen für Gast-Gast-Wechselwirkungen in dem (H<sub>2</sub>O)<sub>86</sub>-Clathrat. Wobei der 5<sup>12</sup>-Käfig als Kreis und der 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>-Käfig als Quadrat dargestellt wird. Ist der Käfig besetzt trägt dieser in dem jeweiligen Symbol seine Besetzungszahl.



## **Anhang H.**

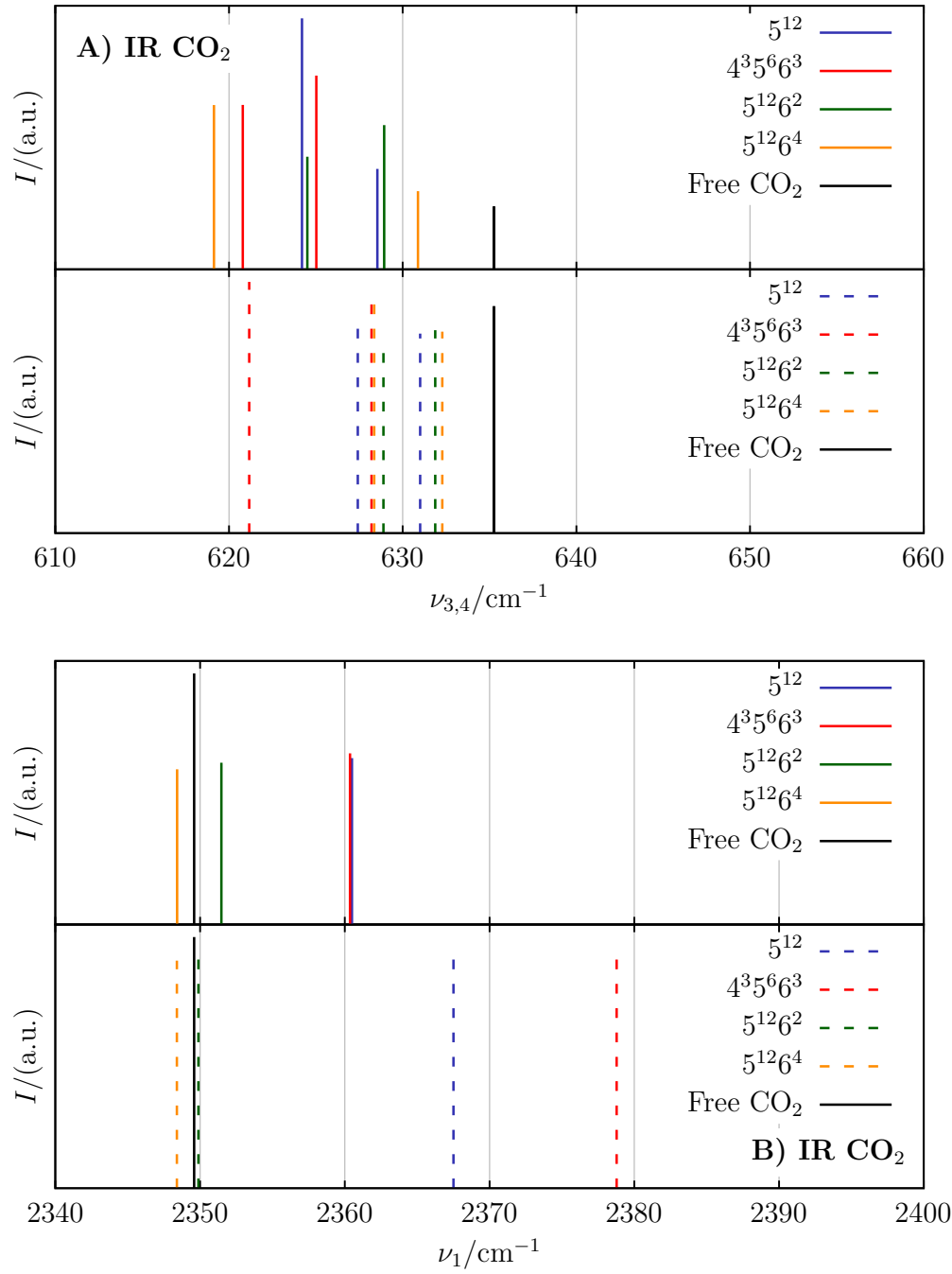
### **IR/Ramanspektren von Methan und Kohlenstoffdioxid**

## H.1. IR/Ramanspektren der Monokäfige



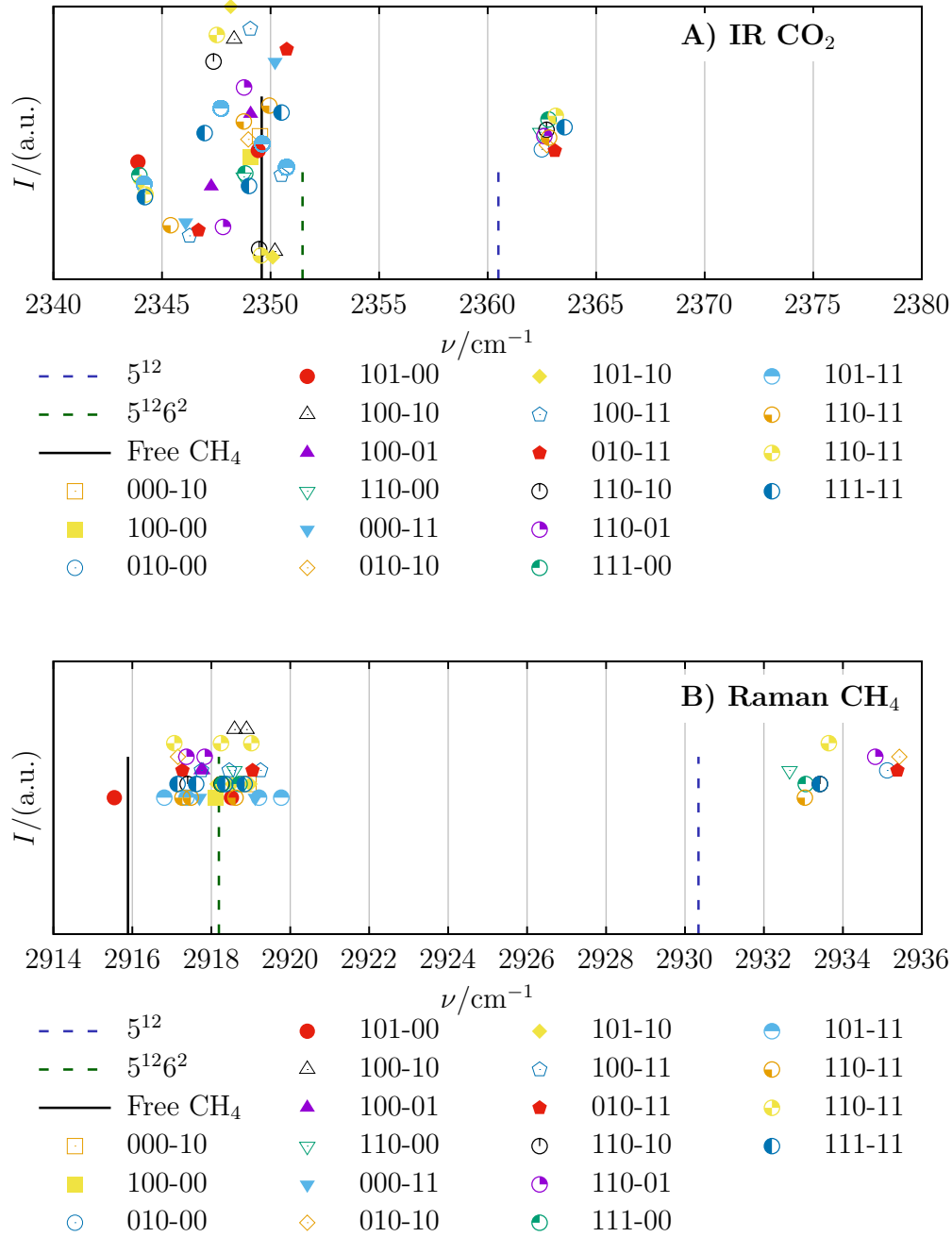
**Abbildung H.1.:** Dargestellt sind oben die symmetrische Streckschwingung vom Methan und unten sind die symmetrische Streckschwingung von Kohlenstoffdioxid. Farblich markiert sind die vier untersuchten Käfige und zum Vergleich die Schwingungsfrequenzen des freien Gastes. Wobei die gestrichelten Beiträge das Optimierungsverfahren darstellt, bei denen nur die Gäste optimiert wurden.





**Abbildung H.2.:** Dargestellt sind oben die Deformationsschwingung und unten die asymmetrische Streckschwingung von Kohlenstoffdioxid. Farblich markiert sind die vier untersuchten Käfige und zum Vergleich die Schwingungsfrequenzen des freien Gastes. Wobei die gestrichelten Beiträge das Optimierungsverfahren darstellt, bei denen nur die Gäste optimiert wurden.

## H.2. IR/Ramanspektren im $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Clathrat

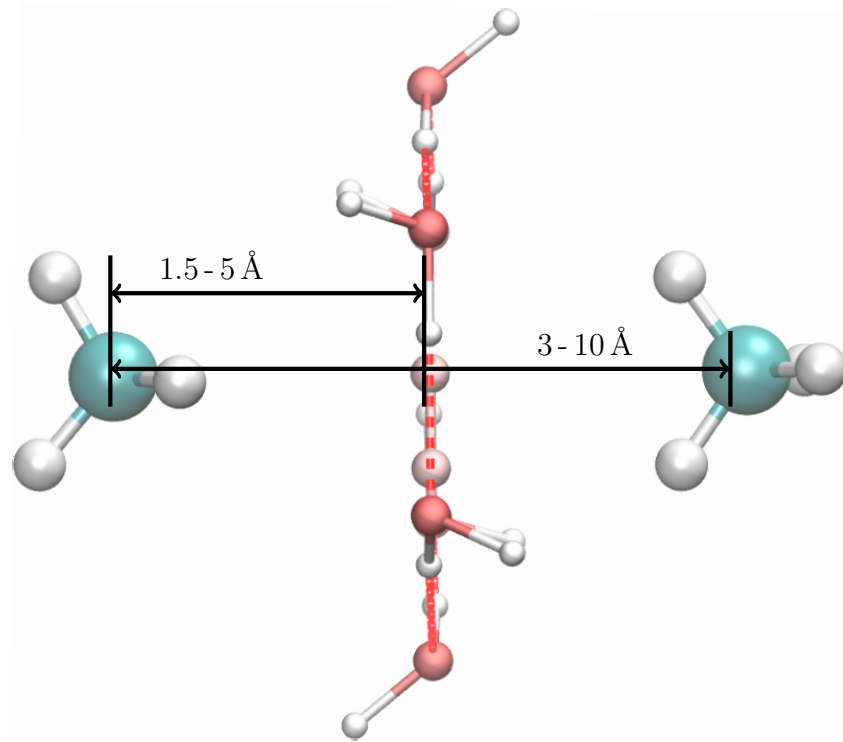


**Abbildung H.3.:** Dargestellt ist oben die IR-aktive asymmetrische Streckschwingung des Kohlenstoffdioxids und unten die Raman-aktive Streckschwingung des Methans. Die verschiedenen Besetzungspermutationen sind gekennzeichnet. Die freie Schwingung der Gäste sind in schwarz dargestellt, in gestrichelt jeweils die Monoclate rate zum Vergleich. Die Ramanintensitäten wurden für Methan auf einen Wert festgelegt und nicht berechnet.

# Anhang I.

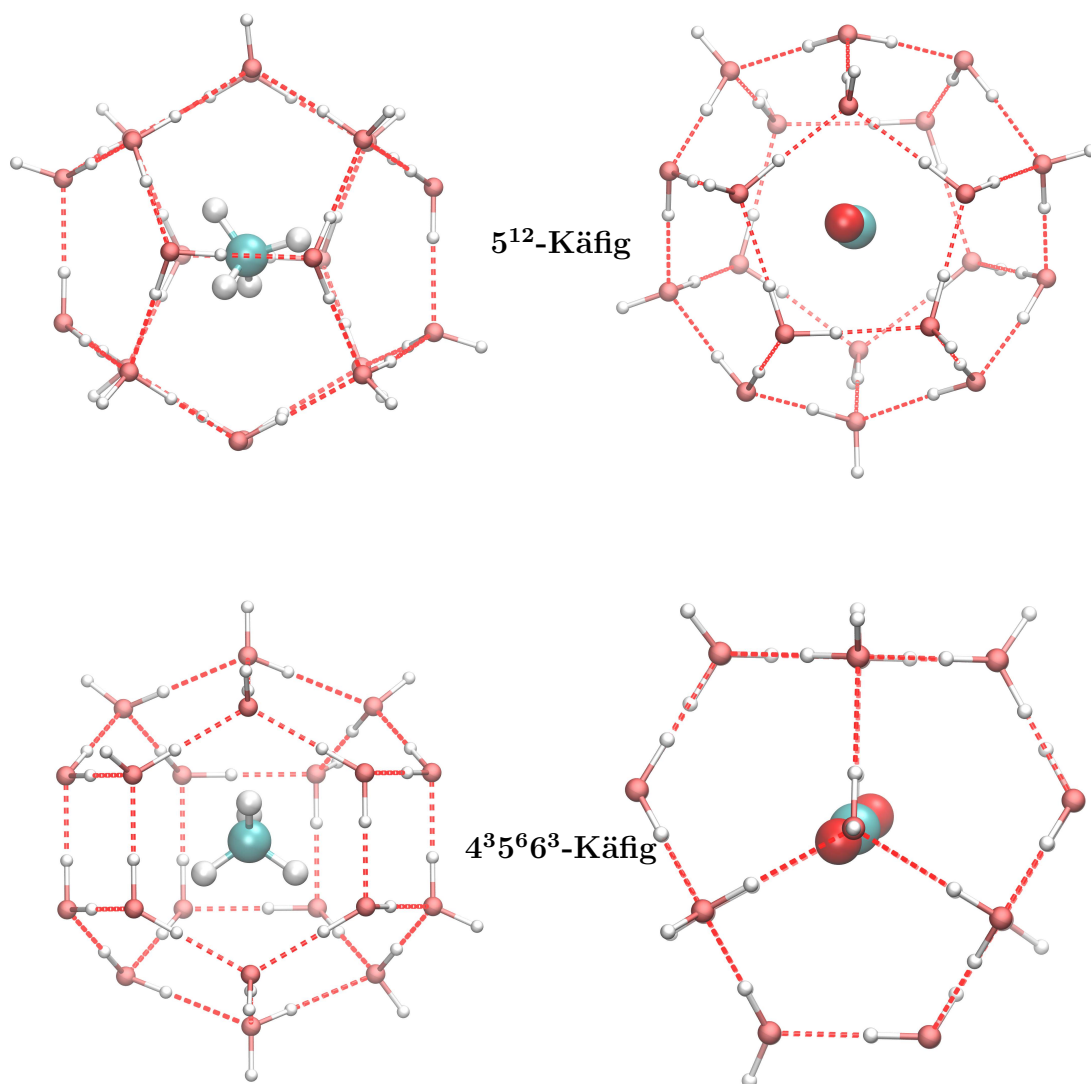
## Inputstrukturen

### I.1. Inputstrukturen für die Bestimmung Gast-Gast Potenziale

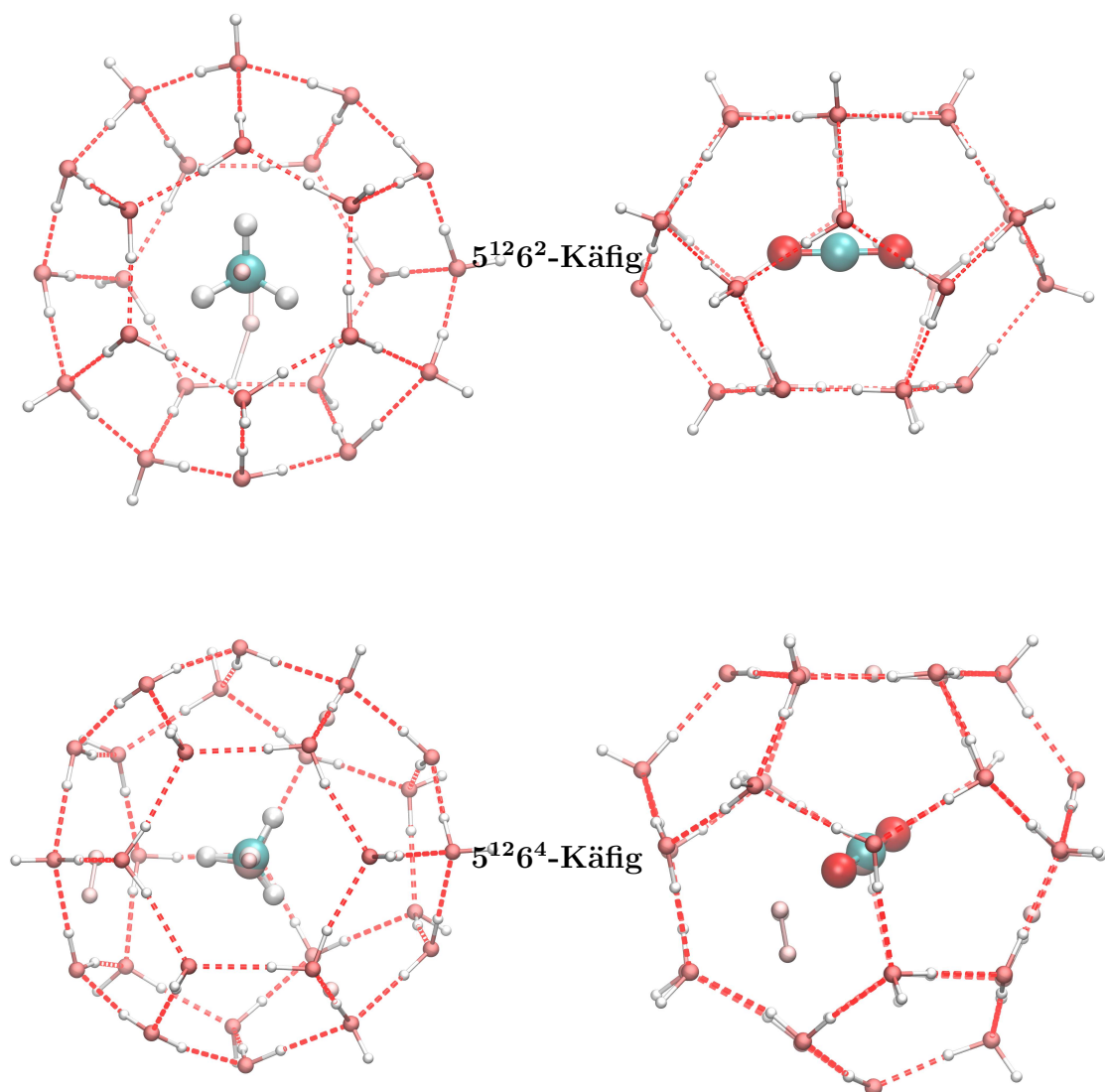


**Abbildung I.1.:** Dargestellt ist die Inputdatei für die Potenzialberechnung für die hexagonale Grenzschicht zur Bestimmung der Gast-Gast-Wechselwirkung von Methan. Eingezeichnet sind die Mini- und Maximalabstände von der Grenzschicht und von den Gastmolekülen. Die Wassermoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit etwas kleiner dargestellt. Die Dummyatome im Zentrum des Rings wurden benötigt, um die Strukturen aufzubauen und die Abstände für jeden Rechenschritt einzustellen.

## I.2. Inputstrukturen für $\text{CH}_4$ und $\text{CO}_2$ in den $5^{12}$ -, $4^35^66^3$ -, $5^{12}6^2$ - und $5^{12}6^4$ -Käfigen

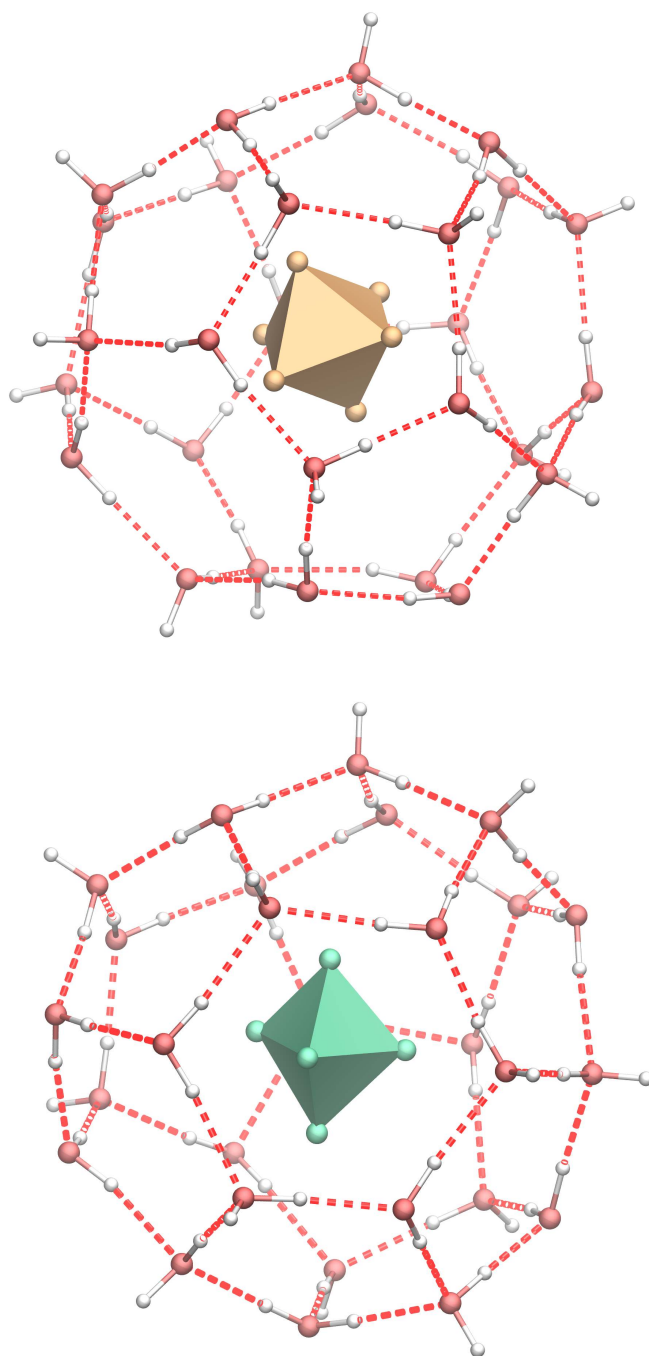


**Abbildung I.2.:** Die Abbildungen zeigen unterschiedliche Perspektiven der  $5^{12}$ - oben und  $4^35^66^3$ -Käfige unten für Methan und Kohlenstoffdioxid als Gast.



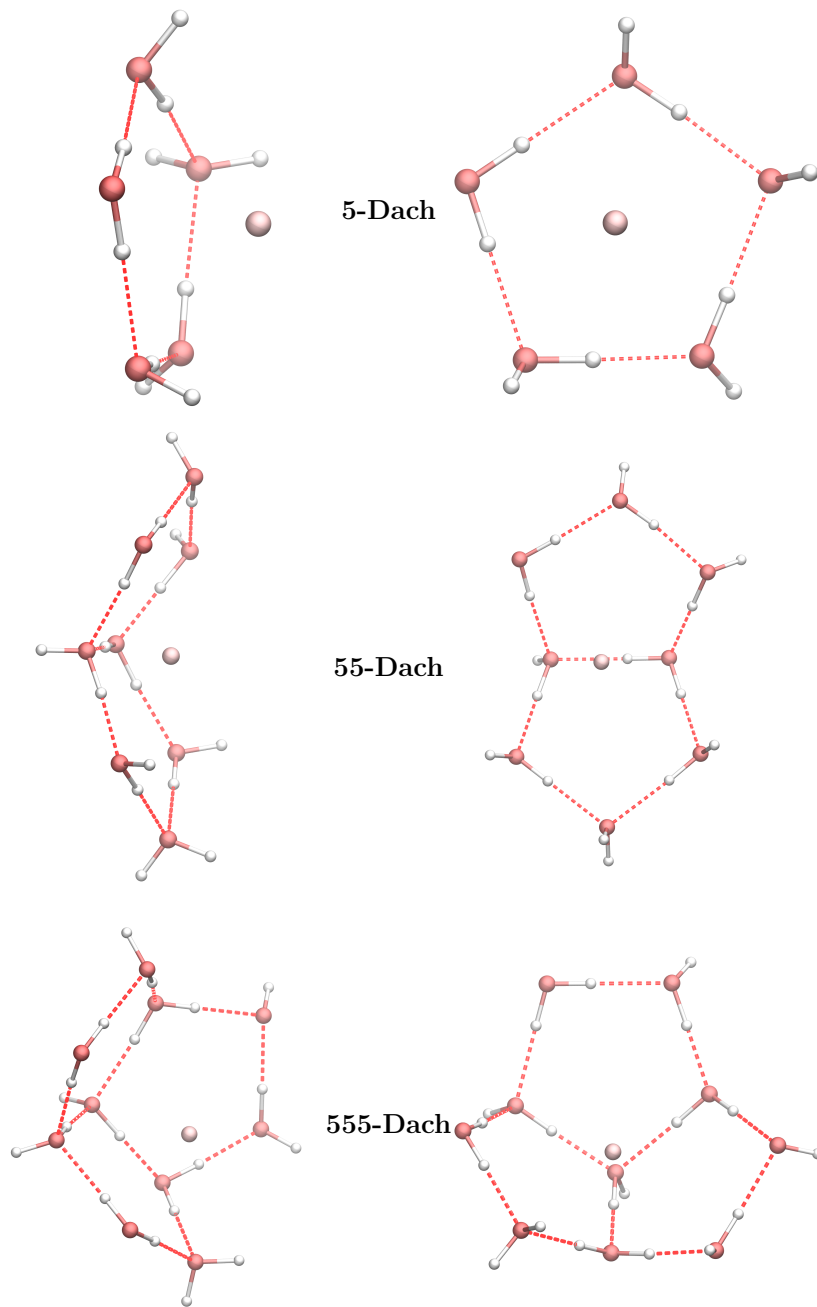
**Abbildung I.3.:** Die Abbildungen zeigen unterschiedliche Perspektiven der  $5^{12}6^2$ - oben und  $5^{12}6^4$ -Käfige unten für Methan und Kohlenstoffdioxid als Gast.

### I.3. Inputstrukturen für die Wasserstoffmolekülberechnungen

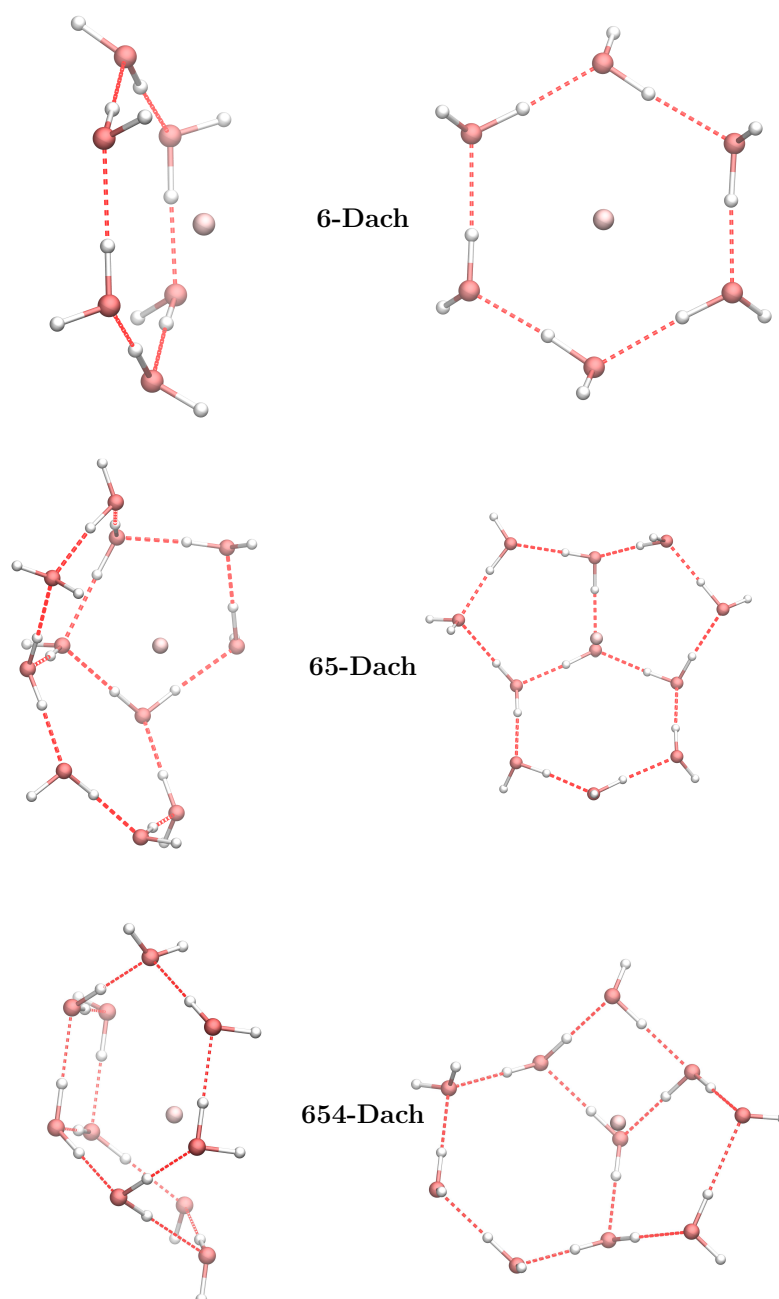


**Abbildung I.4.:** Exemplarisch sind zwei Wasserstoffmolekülpolyeder im  $5^{12}6^4$ -Käfig dargestellt. Die als Inputstrukturen gewählt wurden, um die Wasserstoffmolekülbesetzungszahlen zu bestimmen. Wobei die Schwerpunkte der Wasserstoffmoleküle auf den Ecken der Polyeder liegen. Oben ist die sechsfache Besetzung als oktaedrische- und unten die fünfache Besetzung als trigonalbipyramidale Struktur dargestellt.

## I.4. Adsorptionen von Wasserstoff an verschiedene Grenzflächen



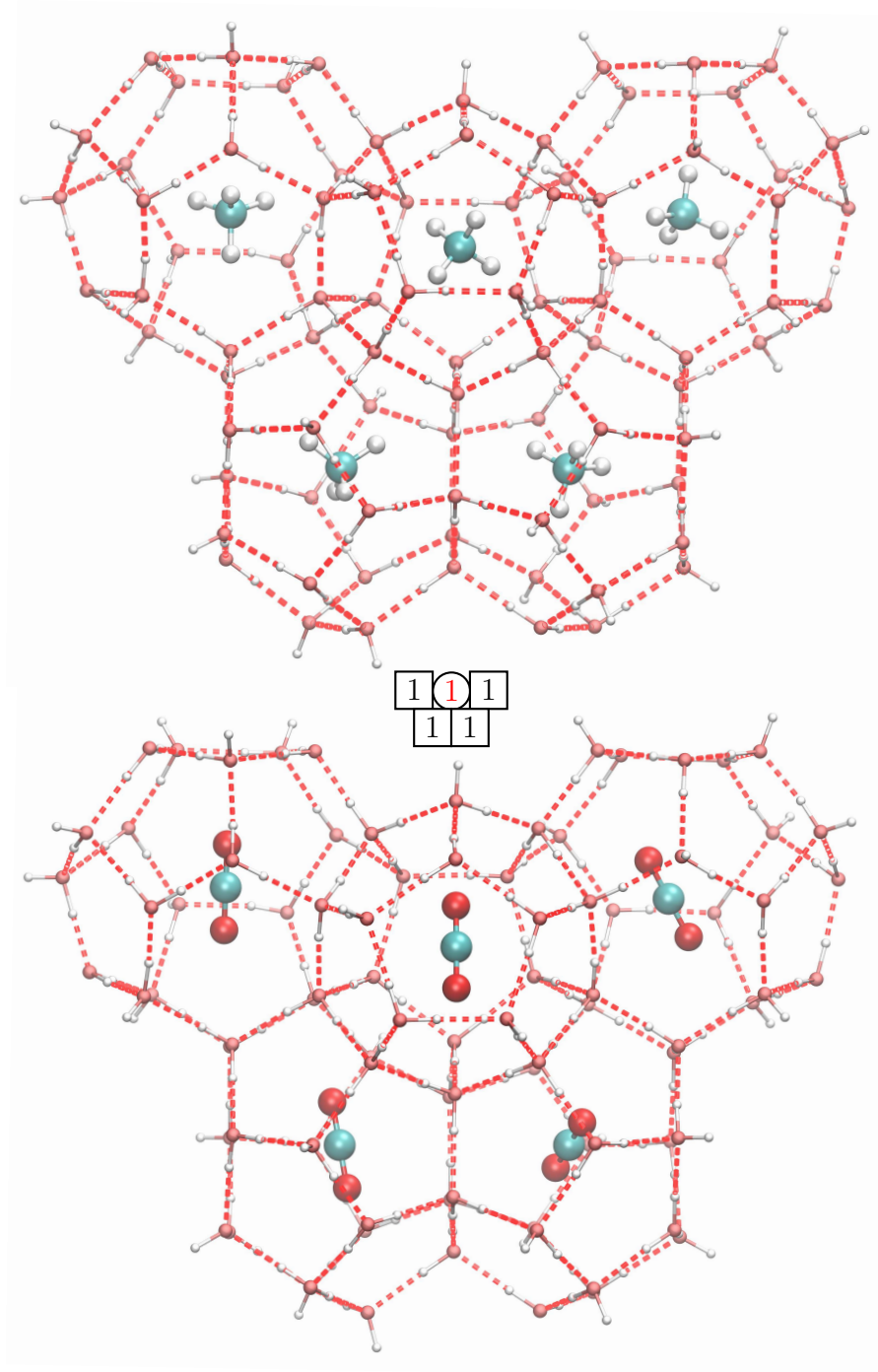
**Abbildung I.5.:** Dargestellt sind die Strukturelemente an denen die Wasserstoffmoleküle an den Käfigwänden adsorbieren können. Der Schwerpunkt der Wasserstoffmoleküle ist zusätzlich gekennzeichnet.



**Abbildung I.6.:** Dargestellt sind die Strukturelemente an denen die Wasserstoffmoleküle an den Käfigwänden adsorbieren können. Der Schwerpunkt der Wasserstoffmoleküle ist zusätzlich gekennzeichnet.

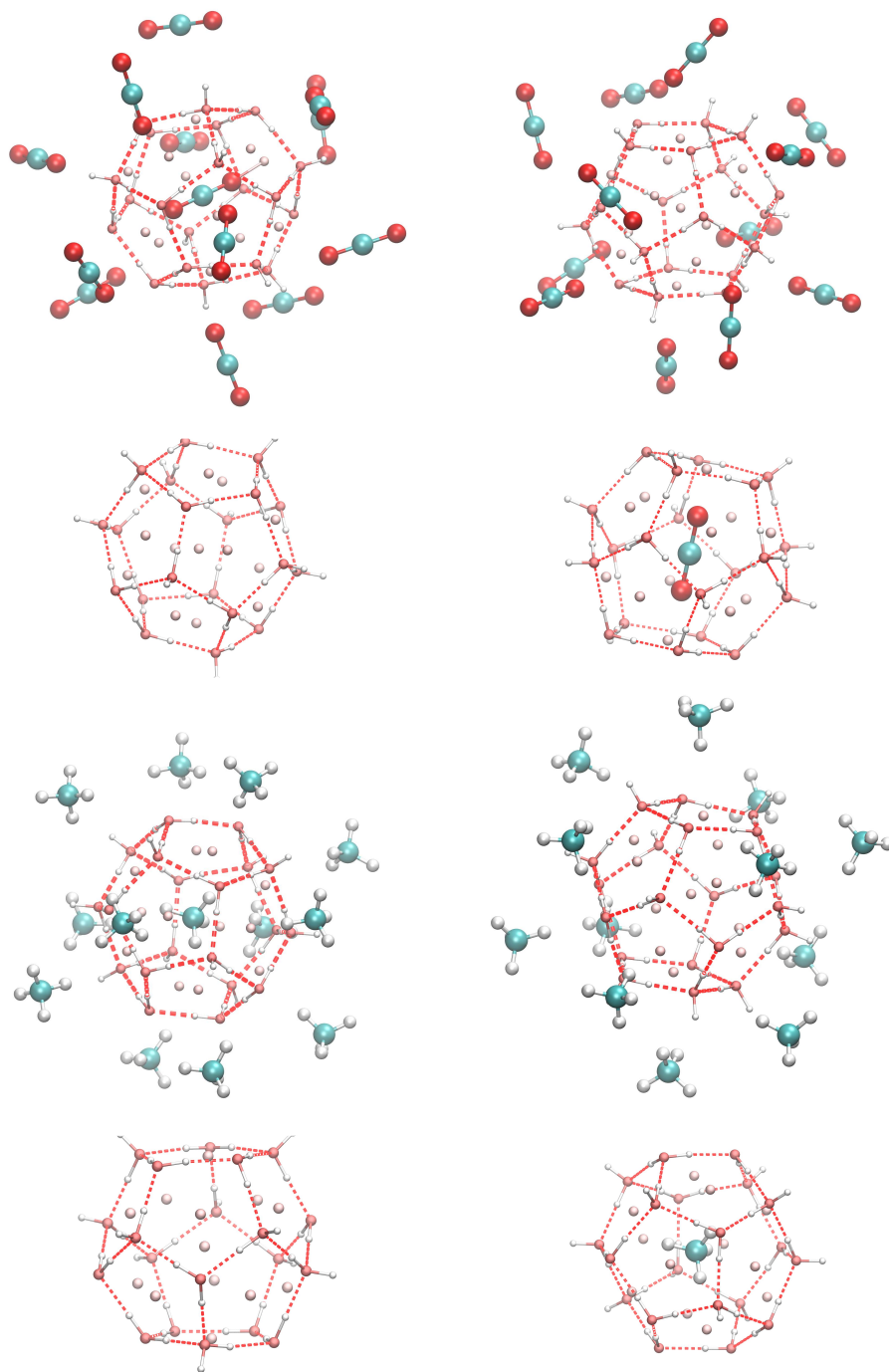


## I.5. Inputstrukturen der $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Modellsysteme



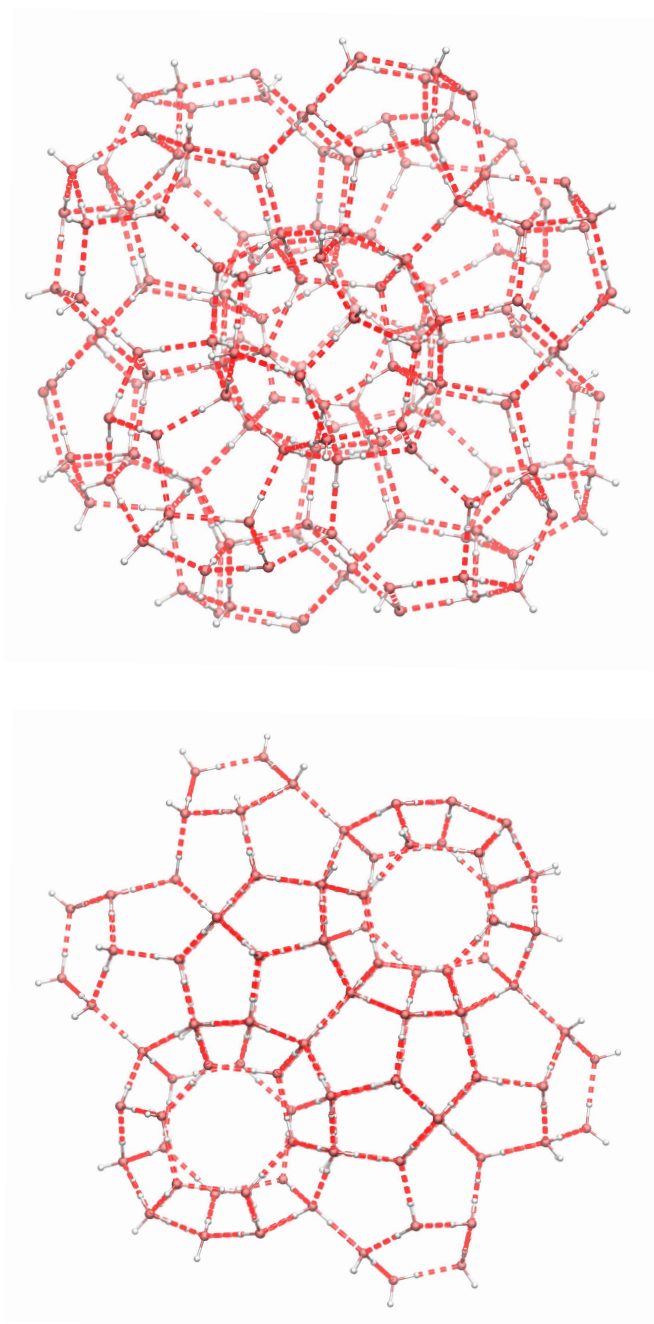
**Abbildung I.7.:** Inputstrukturen der  $(\text{H}_2\text{O})_{86}$ -Modellclathrate für Methan und Kohlenstoffdioxid. Zusätzlich ist das verwendete Piktogramm für die Diagramme dargestellt.

## I.6. Inputstrukturen der gesamten Koordinationsphären

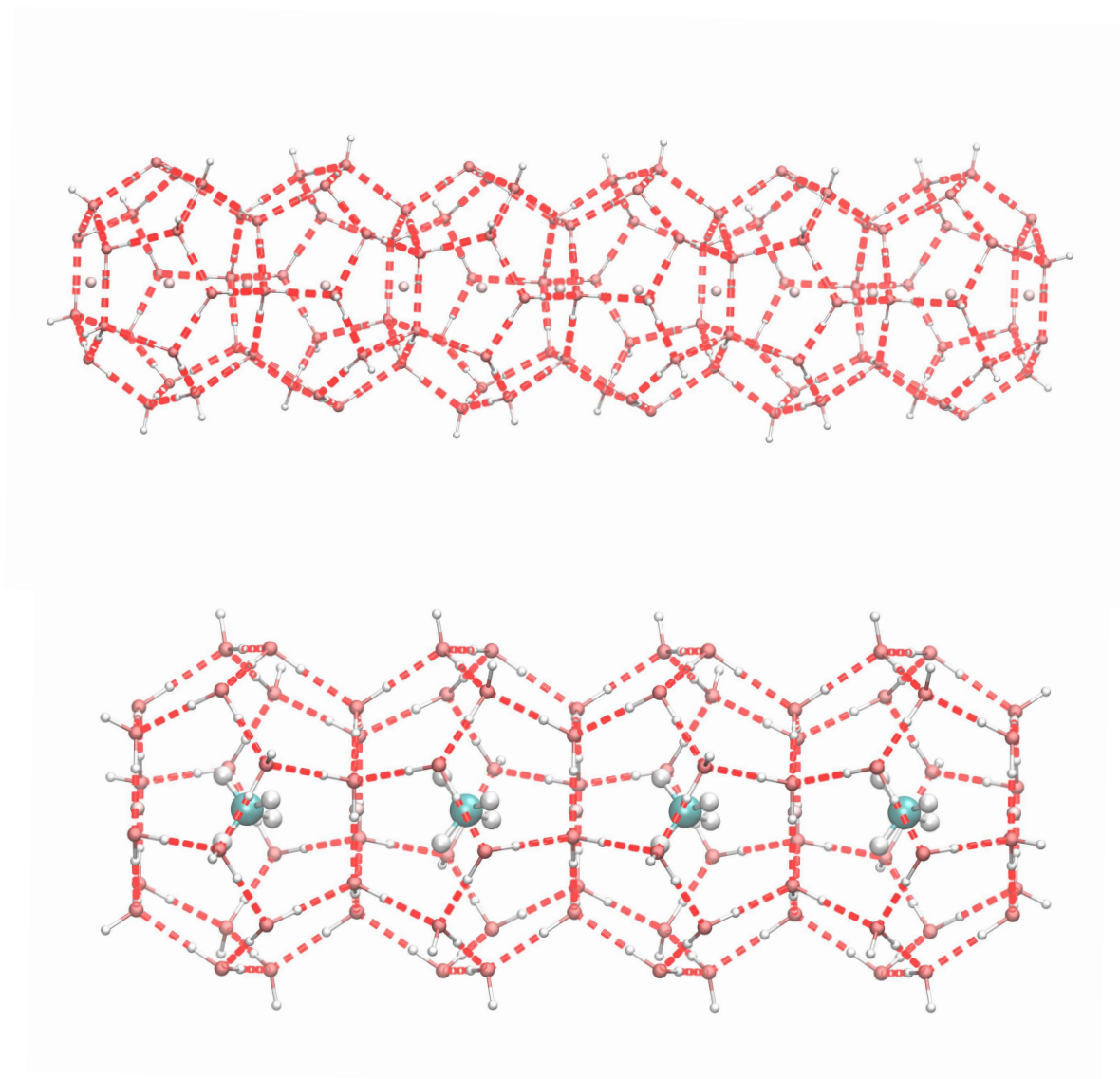


**Abbildung I.8.:** Die Grafik zeigt den Aufbau der Inputstrukturen, deren Voroptimierung mit anschließender Single-Point Rechnung. Um anschließend über den supermolekularen Ansatz die Gast-Gast(Koordination) Wechselwirkung zu bestimmen.

## I.7. Inputstrukturen der zusätzlich getesteten Modelle



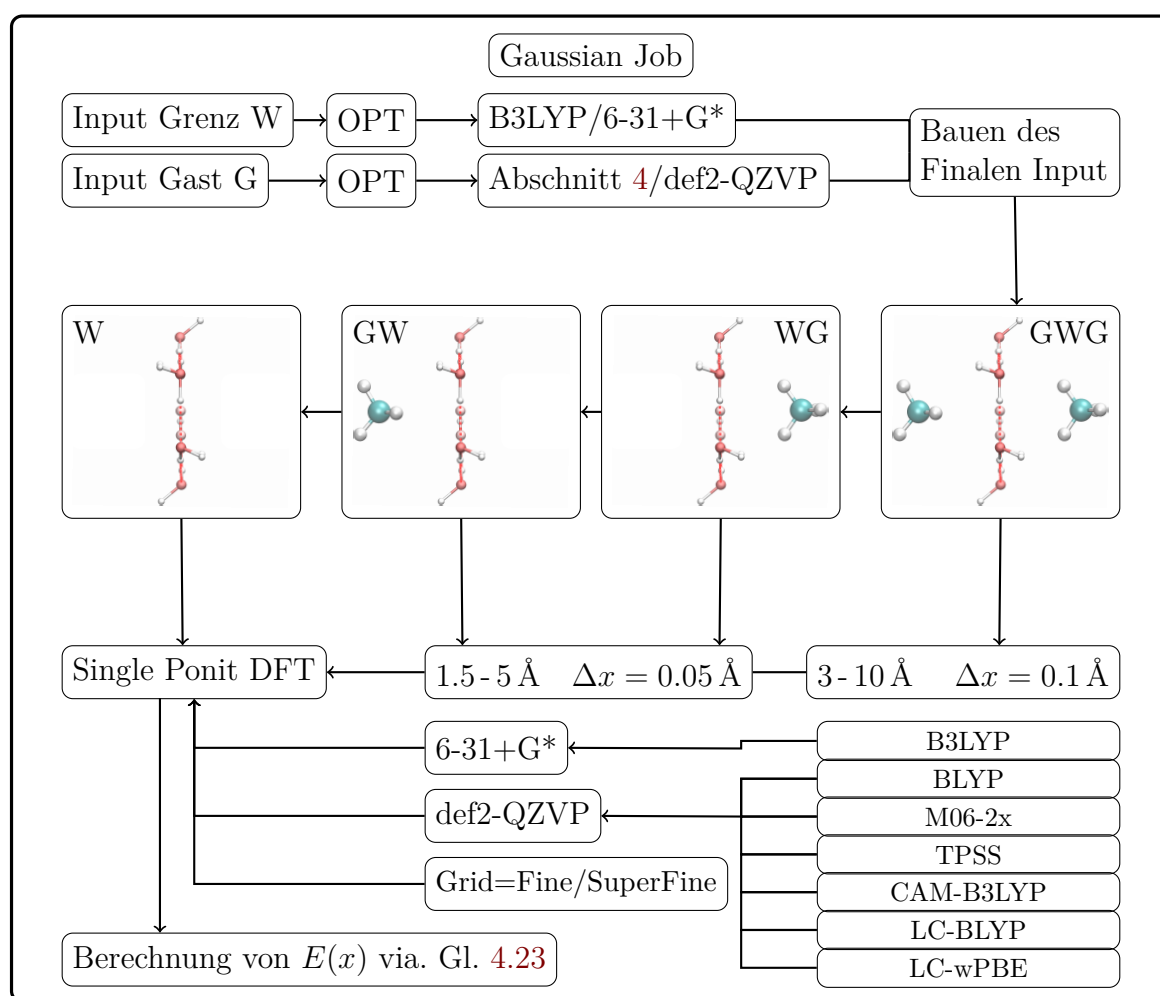
**Abbildung I.9.:** Dargestellt ist der  $5^{12}$ -Käfig der mit allen zwölf  $5^{12}6^2$ -Käfige koordiniert ist. Damit lassen sich Wechselwirkungen zwischen die Gästen und zusätzlichen Koordinationssphären berechnen.



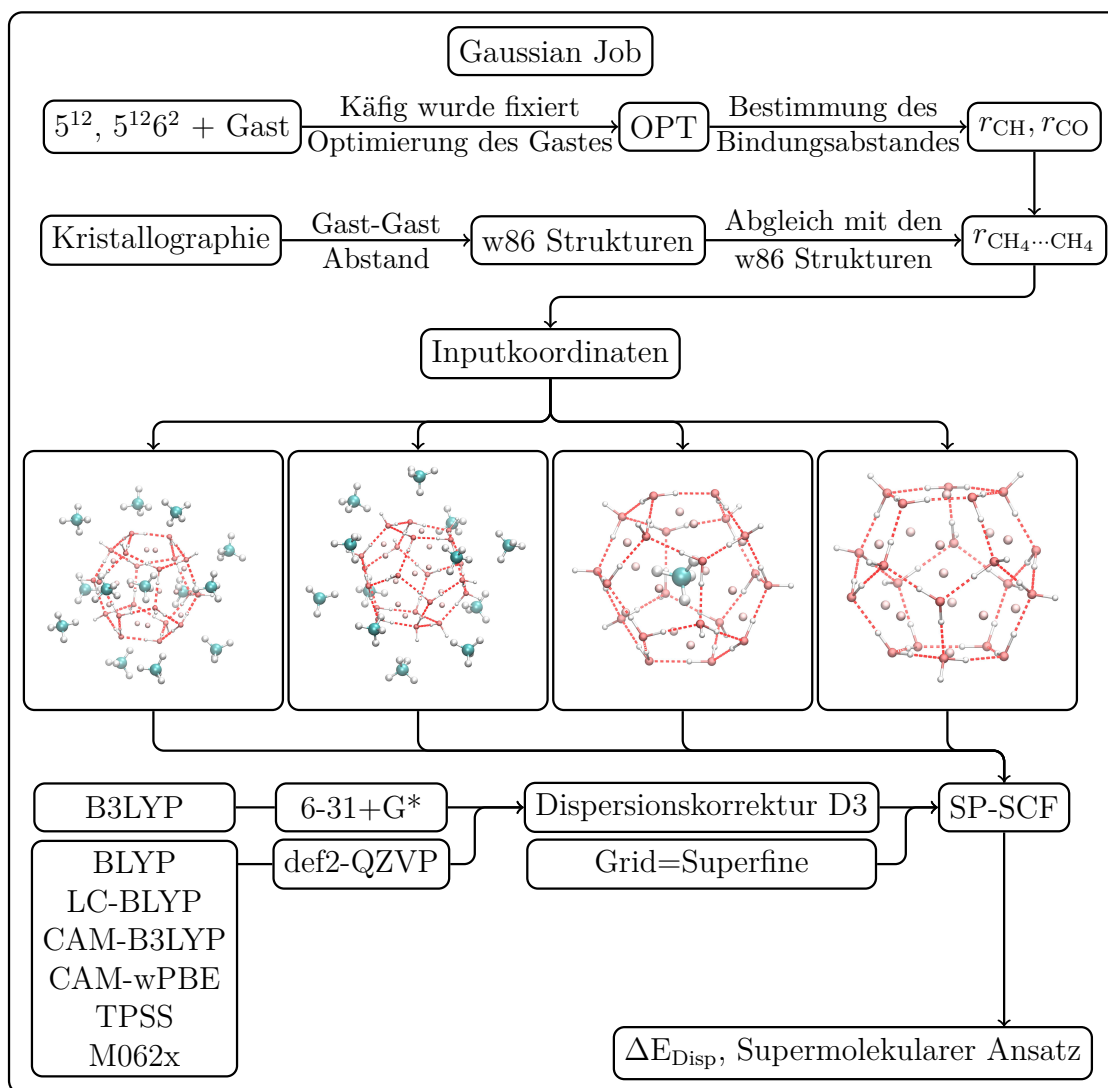
**Abbildung I.10.:** Dargestellt sind Schlauchmodelle des  $5^{12}6^2$ -Käfigs entlehnt des Strukturtyps SI zur Bestimmung von Gast-Gast-Wechselwirkungen und zum Abschätzen von verschiedenen Einflüssen benachbarter Gastmoleküle auf die Struktur. Wobei die Schläuche des  $5^{12}6^2$ -Käfigs so modelliert sind, dass sie eine beliebige Länge haben können.

## Anhang J.

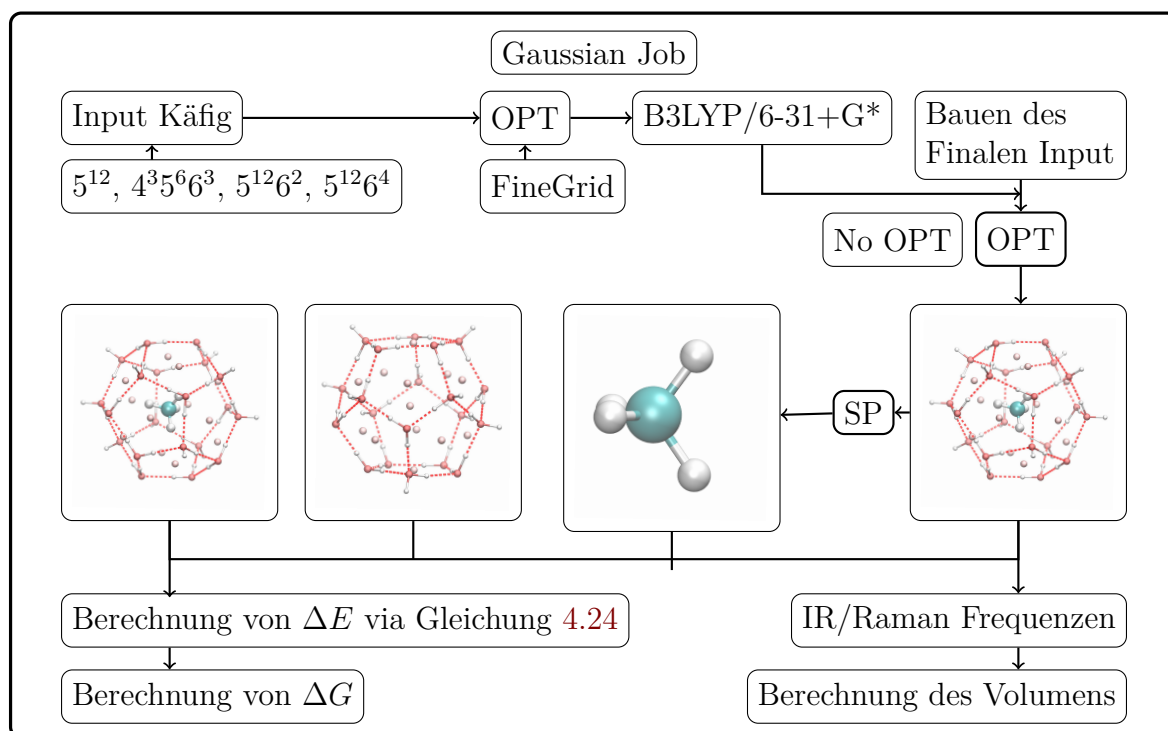
### Ablaufschema der Rechnungen



**Abbildung J.1.:** Fließschema für den Ablauf der Potenzialbestimmung der drei Gastmoleküle. Die folgenden Abkürzungen wurden verwendet; W = pentagonale bzw. hexagonale Wassergrenzschicht, GW und WG stehen für das Adsorptionspotenzial des Gastes an der Wassergrenzschicht und GWG beschreibt die Gesamtstruktur.



**Abbildung J.2.:** Die Grafik zeigt den Aufbau der Inputstrukturen sowie deren Voroptimierung mit anschließender Single-Point Rechnung, um über den supermolekularen Ansatz die Gast-Gast-Potenziale zu bestimmen



**Abbildung J.3.:** In dieser Abbildung ist das Ablaufschema für die Monocathrate dargestellt. Die Käfige wurden voroptimiert und anschließend mit den Gästen befüllt und nachoptimiert. Dabei steht No OPT für die Strukturen bei denen nur der Gast optimiert wurde. Für den zweiten Fall wurde sowohl der Gast als auch der Käfig optimiert. Nach der Optimierung wurden alle notwendigen Strukturelemente erneut einer Single-Point Rechnung unterzogen (SP) und alle Eigenschaften berechnet.





## Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass

- ich weder jemanden ersucht oder engagiert habe meine Arbeit ganz oder Teilweise zu schreiben oder der meine Prüfungsleistungen ganz oder Teilweise Erledigt hat.
- mir die Gelegenheit zum vorlegen der Dissertation nicht kommerziell vermittelt wurde.
- ich die vorliegende Arbeit eigenständig und ohne Hilfe dritter Angefertigt habe. Alle Hilfsmittel und Quellen die ich darüber hinaus verwendet habe, habe ich kenntlich gemacht.
- ich diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form weder an der Universität Rostock noch an einer anderen wissenschaftlichen Institution im In- und Ausland versucht habe dem Prüfungsverfahren zu unterziehen.

Rostock, den 17. Juli 2019



## Tabellarischer Lebenslauf

Name	Wigbert Schilderich Karl Polet
Geburtsort	Berlin
Geburtsdatum	29 Juni 1990
Adresse	Zinsgutstraße 17 12489 Berlin
2014 – 2019	Promotionsstudium an der Universität Rostock
2012 – 2014	Hauptstudium der Chemie an der Universität Rostock Vertiefungsrichtung theoretische und physikalische Chemie  Abschluss als Master of Science (Bewertung „sehr gut“) Master-Thesis an der Universität Rostock: <i>„Die Bedeutung von Dispersionswechselwirkungen auf die Stabilität von Gashydrate“</i>
2009 – 2012	Grundstudium der Chemie an der Universität Rostock  Abschluss als Bachelor of Science (Bewertung „gut“) Bachelor-Thesis an Universität Rostock: <i>„Untersuchung des Einflusses von Dispersionswechselwirkungen auf Methanolassoziante mit der quantenchemischen Methode DFT-D3“</i>
2006 – 2009	Anna-Freud-Schule Oberschule für Sozialwesen Berlin
1998 – 2006	Kooperationsschule Friesack
1996 – 1998	Grundschule Senzke